

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

НОМЕРОВСКИЙ АЛЕКСЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ГИБРИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ:
ФОРМИРОВАНИЕ, ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМ ДЕГРАДАЦИИ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор РАН
Гнеденков А.С.

Владивосток – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Магниевого сплавы: свойства, применение и коррозионная стойкость	14
1.2 Ингибиторы коррозии для магниевых сплавов	16
1.3 Карбоксилаты как «зеленые» ингибиторы коррозии магниевых сплавов	17
1.4 Защитные покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования	18
1.5 Модификация ПЭО-покрытий полимерными материалами	21
1.6 Самовосстанавливающиеся (smart) покрытия	22
1.7 Слоистые двойные гидроксиды как наноконтейнеры для ингибиторов	24
1.8 Ингибиторы коррозии для СДГ-содержащих покрытий	27
1.9 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования	29
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	33
2.1 Материалы и подготовка образцов	33
2.2 Формирование антикоррозионных покрытий	34
2.2.1 Формирование ПЭО-покрытий	34
2.2.2 Формирование карбоксилатсодержащих покрытий на базе кальций-фосфатного ПЭО-слоя	34
2.2.3 Формирование слоистых двойных гидроксидов на силикатно-фторидных покрытиях	35
2.2.4 Формирование на силикатно-фторидных покрытиях СДГ-слоев, содержащих бензотриазол и олеат натрия	35
2.2.5 Синтез порошков слоистых двойных гидроксидов	36
2.3 Методы исследования состава и свойств материала	36
2.3.1 Изучение микроструктуры, морфологии, элементного и химического состава	36
2.3.2 Коррозионные испытания, основанные на изменении объема выделившегося водорода и массы образцов	37
2.3.3 Рентгенофазовый анализ	38
2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	39

2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния.....	39
2.3.6 Традиционные электрохимические методы	40
2.3.7 Локальные электрохимические методы.....	41
2.3.8 Анализ кинетики высвобождения ингибитора (олеата натрия) из покрытия...42	
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ НА КОРРОЗИОННУЮ ДЕГРАДАЦИЮ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ МА8 И Mg–0,8Ca.....	43
3.1 Коррозионное поведение магневых сплавов в физиологическом растворе.....	43
3.1.1 Изучение коррозионного процесса на примере сплава МА8	43
3.1.2 Микроструктура и состав формируемого слоя продуктов коррозии	47
3.1.3 Электрохимическое поведение сплава МА8 в растворе с карбоксилатами.....	62
3.1.4 Локальное электрохимическое поведение.....	69
3.1.5 Коррозионное поведение сплава Mg-0,8Ca в присутствии карбоксилатов	74
3.1.6 Механизм коррозии сплава магния в среде, содержащей ингибитор	79
3.1.7 Совместимость матрицы ПЭО-покрытия с ингибиторами коррозии.....	81
3.2 Гибридные покрытия с карбоксилатами	83
3.2.1 Структура и состав сформированных покрытий	84
3.2.2 Скорость коррозии	95
3.2.3 Электрохимические свойства покрытий.....	96
3.2.4 Локальное электрохимическое поведение.....	107
3.2.5 Механизм активной антикоррозионной защиты	111
ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ	114
4.1 СДГ-содержащие покрытия с бензотриазолом	114
4.1.1 Микроструктура, морфология и состав покрытий	114
4.1.2 Электрохимические свойства покрытий.....	127
4.1.3 Оценка скорости коррозии	132
4.1.4 Исследование свойств самозалечивания	133
4.1.5 Механизм активной антикоррозионной защиты	136
4.2 СДГ-содержащие покрытия с олеатом натрия	138
4.2.1 Микроструктура, морфология и состав покрытий	138
4.2.2 Электрохимические свойства покрытий.....	147
4.2.3 Оценка скорости коррозии	150

4.2.4 Исследование свойств самозалечивания	152
4.2.5 Механизм активной антикоррозионной защиты	157
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	160
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	163
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	166
БЛАГОДАРНОСТИ.....	185

ВВЕДЕНИЕ

Магниевого сплавы обладают уникальным комплексом свойств – низкой плотностью [1], высокой удельной прочностью [2] и биосовместимостью, что делает их перспективными материалами для авиастроения, автомобилестроения и особенно для медицинского применения в качестве биорезорбируемых имплантатов [3–9]. Временные костные имплантаты на основе магния не требуют повторного хирургического вмешательства для их удаления после формирования костной ткани, а выделяющиеся в процессе деградации ионы магния (необходимого для организма микроэлемента) могут участвовать в ключевых биохимических процессах человека. Однако широкое практическое использование магниевых сплавов сдерживается их чрезвычайно высокой скоростью коррозии в хлоридсодержащих средах, таких как физиологический раствор [10–14]. Преждевременное разрушение имплантата может нарушить процесс заживления костной ткани, а выделяющийся при коррозии водород способен нанести вред окружающим тканям [15]. Период полного восстановления костной ткани составляет 14–17 недель, тогда как незащищенные магниевые сплавы (без антикоррозионного покрытия) растворяются значительно быстрее.

Среди существующих методов повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов особое место занимает формирование на поверхности материала прочных керамикоподобных оксидных слоев с помощью плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО-покрытия обладают хорошей адгезией к подложке, биосовместимостью и развитой морфологической структурой поверхностного слоя, поры которого могут служить резервуаром для ингибиторов коррозии. Однако пористость ПЭО-слоя, с одной стороны, обеспечивает возможность дополнительной функционализации, а с другой – создает пути для проникновения к поверхности металла агрессивных ионов, что ограничивает долговременную защиту.

Актуальность темы исследования. В последние годы активно развивается концепция «умных» (smart) покрытий, способных не только пассивно защищать материал (барьерная защита), но и активно реагировать на повреждения, реализуя эффект самозалечивания. Одним из перспективных подходов является использование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. СДГ обладают слоистой структурой, способной к интеркаляции анионов ингибиторов, и могут

быть сформированы непосредственно на поверхности ПЭО-покрытия. При возникновении дефекта покрытия ингибитор высвобождается из межслоевого пространства СДГ, подавляя коррозионный процесс в зоне повреждения.

В настоящее время активно изучается эффективность действия различных ингибиторов коррозии с акцентом на нетоксичные («зеленые») для окружающей среды и организма человека вещества. Перспективными кандидатами для подавления коррозионной деградации магния и его сплавов являются карбоксилаты (соли карбоновых кислот). Однако в научной литературе мало сведений о систематическом исследовании механизмов действия данных ингибиторов, а также отсутствует информация о совместимости таких веществ с ПЭО-матрицей и эффективности их в составе гибридных покрытий. Актуальность диссертационной работы обусловлена необходимостью разработки для магниевых сплавов гибридных покрытий нового поколения, сочетающих высокие барьерные свойства ПЭО-слоев с активной антикоррозионной защитой за счет ингибиторов и обладающих эффектом самозалечивания при повреждениях, что важно для повышения надежности и долговечности магниевых изделий, в том числе медицинских имплантатов.

Степень разработанности темы исследования. В области защиты магниевых сплавов от коррозии достигнут значительный прогресс. По данному направлению в России работают следующие научные группы: ТПУ (Сурменев Р.А., Твердохлебов С.И.), ИФПМ СО РАН (Шаркеев Ю.П.), УУНиТ (Парфенов Е.В.), МИСиС (Ракоч А.Г., Штанский Д.В.), ТГУ (Криштал М.М., Мерсон Д.Л.), ВИАМ (Волкова Е.Ф.). Метод ПЭО широко применяется для формирования оксидных покрытий на магнии и его сплавах. Исследованы различные составы электролитов, режимы поляризации и их влияние на структуру и защитные свойства покрытий. Активно развиваются подходы к герметизации пор ПЭО-покрытий полимерами и другими материалами. Концепция самозалечивающихся покрытий на основе СДГ для магниевых сплавов является относительно новым, но быстро развивающимся направлением. В настоящее время проводятся работы, в которых показана принципиальная возможность формирования СДГ на ПЭО-покрытиях и их использования в качестве контейнеров для ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов исследовались ванадаты, молибдаты, фосфаты и некоторые органические соединения. Научными коллективами изучается способность различных веществ изменять кинетику растворения магниевых сплавов. Тем не менее в

литературе отсутствуют систематизированные сведения о влиянии карбоксилатов (фумарата, гликолята, глюконата натрия), на коррозионное поведение магниевых сплавов как в составе агрессивной среды, так и в структуре гибридных покрытий. Отсутствуют также данные по сравнительному анализу эффективности одностадийного и двухстадийного методов введения ингибиторов в СДГ-содержащие слои. Не полностью раскрыты механизмы антикоррозионной защиты и самозалечивания для таких систем, а также влияние ингибиторов на морфологию и структуру СДГ.

Целью диссертации является разработка способов формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca гибридных покрытий нового поколения с высокими барьерными свойствами и эффектом самозалечивания, содержащих ингибитор коррозии в порах кальций-фосфатного ПЭО-слоя или наноконтейнерах из слоистых двойных гидроксидов, синтезированных на силикатно-фторидной ПЭО-матрице, а также установление механизмов формирования, активной антикоррозионной защиты и деградации покрытий в хлоридсодержащих средах.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить коррозионное поведение магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl) в присутствии карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) в различных концентрациях; установить наиболее эффективный ингибитор и его оптимальную концентрацию.
2. Разработать гибридные покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном; исследовать их структуру, состав, электрохимические и защитные свойства.
3. Сформировать на силикатно-фторидных ПЭО-покрытиях слоистые двойные гидроксиды и изучить влияние бензотриазола и олеата натрия, вводимых в СДГ одностадийным и двухстадийным способами, на изменение морфологической структуры и антикоррозионных свойств гибридных покрытий.
4. С применением методов локального электрохимического анализа исследовать способность разработанных покрытий к самозалечиванию при искусственном повреждении и установить эффективность самозалечивания.
5. На основе комплекса полученных экспериментальных данных предложить механизм деградации и активной антикоррозионной защиты магниевых сплавов с разработанными гибридными покрытиями.

Научная новизна

- Впервые проведено систематическое сравнительное исследование ингибирующей эффективности трех карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) в широком диапазоне концентраций применительно к магниевым сплавам МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе. Установлено, что фумарат натрия проявляет максимальную эффективность (до 81 %), обеспечивая снижение скорости коррозии в 5–8 раз.
- Предложен и обоснован механизм действия карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия), включающий возможное образование на поверхности сплава металлоорганических каркасов при использовании фумарата натрия, приводящее к повышению ингибирующей эффективности.
- Установлена избирательная совместимость карбоксилатов с матрицей кальций-фосфатного ПЭО-покрытия; показано, что фумарат натрия в составе гибридного покрытия с поликапролактоном обеспечивает наиболее высокие защитные свойства (поляризационное сопротивление до $21\,975\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$).
- Проведено сравнительное исследование одностадийного и двухстадийного методов введения бензотриазола в СДГ-содержащие ПЭО-покрытия. Показано, что синтез слоистых двойных гидроксидов в присутствии бензотриазола (SiF-СДГ(БТА)) обеспечивает покрытие более высокие защитные свойства ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 8,48\cdot 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_C = 1,4\cdot 10^{-8}\text{ А/см}^2$) по сравнению с двухстадийным подходом ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 6,56\cdot 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $I_C = 8,8\cdot 10^{-8}\text{ А/см}^2$).
- Показано, что введение олеата натрия в процессе синтеза слоистых двойных гидроксидов (SiF-СДГ(ОЛ)) приводит к уменьшению размера кристаллитов СДГ и их герметизации, обеспечивая высокие значения модуля импеданса ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 1,1\cdot 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$) и снижая скорость коррозии ($P_H = 0,014\text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$), что значительно превосходит результаты при двухстадийной обработке ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 2,4\cdot 10^4\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, $P_H = 0,037\text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$).
- Методами сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) экспериментально подтверждена способность разработанных гибридных покрытий к самозалечиванию и предложены механизмы активной антикоррозионной защиты, включающие образование различных комплексов и малорастворимых соединений в области дефекта.

Теоретическая значимость. Результаты работы вносят вклад в фундаментальные представления о механизмах коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах и роли органических ингибиторов в процессах формирования и деградации защитных слоев. Предложенные механизмы действия карбоксилатов (включая образование металлоорганических каркасов с фумаровой кислотой, а также внутримолекулярную этерификацию глюконат-иона) расширяют понимание взаимосвязи между строением органических анионов и их ингибирующей эффективностью. Установленные закономерности влияния методов введения ингибиторов на изменение морфологической структуры и защитных свойств покрытий расширяют теоретические представления о способах и эффективности направленной модификации поверхностных слоев в области физической химии и материаловедения.

Практическая значимость. Разработанные гибридные покрытия имеют значительный практический потенциал в первую очередь в области биомедицины для создания биоразлагаемых имплантатов с контролируемой скоростью деградации, обеспечивающей сохранение целостности изделия в течение периода заживления костной ткани (14–17 недель). Предложенные покрытия на основе ПЭО со слоистыми двойными гидроксидами и ингибиторами позволяют снизить скорость коррозии на порядок (до $0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ для SiF-СДГ(ОЛ)) по сравнению с незащищенным сплавом ($\sim 0,94 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$), что существенно расширяет возможности клинического применения магниевых имплантатов. Кроме того, разработанные решения могут быть использованы для повышения коррозионной стойкости конструкционных магниевых сплавов в авиационной и автомобильной промышленности при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред. Предложенные методы формирования гибридных покрытий (сочетание плазменного электролитического оксидирования, синтеза слоистых двойных гидроксидов, импрегнации их ингибиторами и нанесения полимерного слоя) являются технологичными и допускают масштабирование для промышленного применения. Используемые ингибиторы коррозии представляют собой доступные и экологически безопасные реагенты, что особенно важно для биомедицинского применения, где требования к токсичности материалов критически важны.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе для оценки химического состава, морфологии, микроструктуры поверхностных слоев сплавов магния использованы оптическая и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ),

энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия комбинационно рассеяния (КР), спектрофотометрия в УФ- и видимой области спектра, микрорентгеновская дифракция (μ XRD). Для изучения коррозионной стойкости и электрохимической активности материала на микро- и мезоуровне, а также барьерных свойств многофункциональных покрытий были использованы методы потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), методы гравиметрии и волюмометрии, метод сканирующего ионоселективного электрода, метод сканирующего вибрирующего зонда. В диссертации разработаны новые методы антикоррозионной защиты магниевых сплавов при использовании метода плазменного электролитического оксидирования, импрегнации ПЭО-покрытий ингибиторами коррозии и полимерными материалами, формирования СДГ-структур, выступающих в роли наноконтейнеров для ингибиторов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния ингибиторов коррозии на основе карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на подавление коррозионного разрушения магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе.
2. Способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca гибридного антикоррозионного покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, поры которого импрегнированы фумаратом натрия / гликолятом натрия / глюконатом натрия и запечатаны поликапролактоном.
3. Синтез слоистых двойных гидроксидов (в присутствии бензотриазола / олеата натрия или с импрегнацией бензотриазолом / олеатом натрия после синтеза СДГ) на силикатно-фторидном ПЭО-слое, сформированном на сплаве МА8; способ формирования покрытий, обладающих свойством самозалечивания за счет активации ингибитора коррозии, находящегося как на поверхности защитного слоя, так и в межслоевом пространстве СДГ.
4. Механизм антикоррозионной защиты магниевых сплавов гибридными покрытиями, обладающими способностью к самозалечиванию при локальных повреждениях, реализуемому через высвобождение ингибитора из пор ПЭО-слоя / СДГ-наноконтейнеров с последующим образованием защитных малорастворимых соединений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена статистической обработкой воспроизводимых экспериментальных данных, использованием поверенного оборудования и валидированных методик, использованием независимых и взаимодополняющих методов исследования, апробацией результатов на профильных российских и международных форумах, а также публикацией результатов в рецензируемых высокорейтинговых научных российских и международных журналах.

Результаты экспериментов, полученные в ходе выполнения работ по теме диссертации, были представлены в устных докладах на следующих научных и научно-технических конференциях: Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2022); Первая научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицины ДВФУ, Владивосток (2022); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2023); IV форум молодых ученых «Будущее биомедицины», Владивосток (2023); Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием, Москва (2023); XIII научная сессия-конкурс молодых ученых института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвященная 300-летию Российской академии наук, Владивосток (2024); XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы 2024», Санкт-Петербург (2024); Всероссийский форум молодых ученых, посвященный 300-летию Российской академии наук и 80-летию создания Академии медицинских наук СССР (РАМН) «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра», Москва (2024); X Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2024); XXV Юбилейная Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского, Томск (2024); XI Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия, физика, биология: пути интеграции», Москва (2025); XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулева, Томск (2025); Seventh Asian School-

Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Vladivostok (2025); Всероссийская научная конференция с международным участием «V Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ (2025); II Всероссийский форум молодых ученых «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра», Москва (2026); XXVII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2026); XIV-я научная сессия-конкурс молодых ученых, приуроченная к 55-летию Института химии ДВО РАН, Владивосток (2026).

Связь работы с государственными программами и НИР. Исследования, представленные в диссертации, входили в план Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН по темам: «Фундаментальные исследования физико-химических проблем направленного формирования металлоксидных гетероструктур как перспективных функциональных материалов во взаимосвязи с изучением их состава и свойств, а также процессов переноса заряда на фазовых границах раздела», FWFN-2022-0001, FWFN-2025-0001, № гос. регистрации 122041900005-8; «Разработка научных подходов в изучении коррозионной деградации перспективных конструкционных материалов при использовании передовых локальных сканирующих электрохимических и синхротронных методов исследования для развития физико-химических основ направленного формирования многофункциональных гибридных покрытий нового поколения, усиления технологического суверенитета РФ и укрепления промышленного потенциала Дальневосточного региона», FWFN-2024-0001, № гос. регистрации 125012900981-2.

Часть экспериментального материала, представленного в диссертации, была получена при выполнении проектов, поддержанных Российским научным фондом: проект № 20-13-00130-П «Ингибиторсодержащие биоактивные композиционные покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии» (2023–2024 гг.), проект № 21-73-10148 «Многофункциональные биodeградируемые покрытия нового поколения для контроля процессов резорбции материалов на основе магния: механизм самозалечивания, персонализированная медицина» (2021–2024 гг.); проект № 24-73-10008 «Дизайн и функциональные свойства биodeградируемых гибридных смарт-систем противовоспалительного действия для имплантационной хирургии» (2024 г. – н.в.).

Публикации по теме. По результатам проведенных исследований опубликованы 28 печатных работ, в том числе 1 монография (в соавторстве), 10 статей в журналах из списка ВАК, 16 материалов конференций, 1 патент РФ.

Личный вклад автора. Личный вклад автора носит определяющий характер: им проведен критический анализ научной литературы по исследуемой проблематике, осуществлена подготовка образцов и выполнен основной объем экспериментальной работы. Автором обработаны и интерпретированы полученные данные, выполнена их статистическая обработка. Кроме того, автор принимал непосредственное участие в обсуждении и научном оформлении результатов, подготовке рукописей статей и разделов монографии, составлении патентных заявок, формировании тезисов докладов, а также в представлении устных сообщений на конференциях. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН (РФА, РФЭС), а также в центре коллективного пользования Национального научного центра морской биологии имени А.В. Жирмунского (СЭМ–ЭДС анализ) и Курчатовском источнике синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» (анализ методом μ XRD).

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 («Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях»), 12 («Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 185 страницах машинописного текста, содержит 17 таблиц, 75 рисунков. Список литературы включает 163 наименования.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Магниевые сплавы: свойства, применение и коррозионная стойкость

Магний и его сплавы обладают низкой плотностью [1], высокой удельной прочностью [2] и отличной технологичностью в обработке, что обуславливает их широкую востребованность в науке и технике. Благодаря сочетанию низкого удельного веса и удовлетворительных механических характеристик данные материалы рассматриваются как перспективные для использования в конструкционных и функциональных изделиях различного назначения. Особый интерес магний представляет и как биомедицинский материал, поскольку он является биогенным, физиологически значимым элементом человеческого организма и участвует во множестве биохимических процессов (Рисунок 1.1) [3–9].

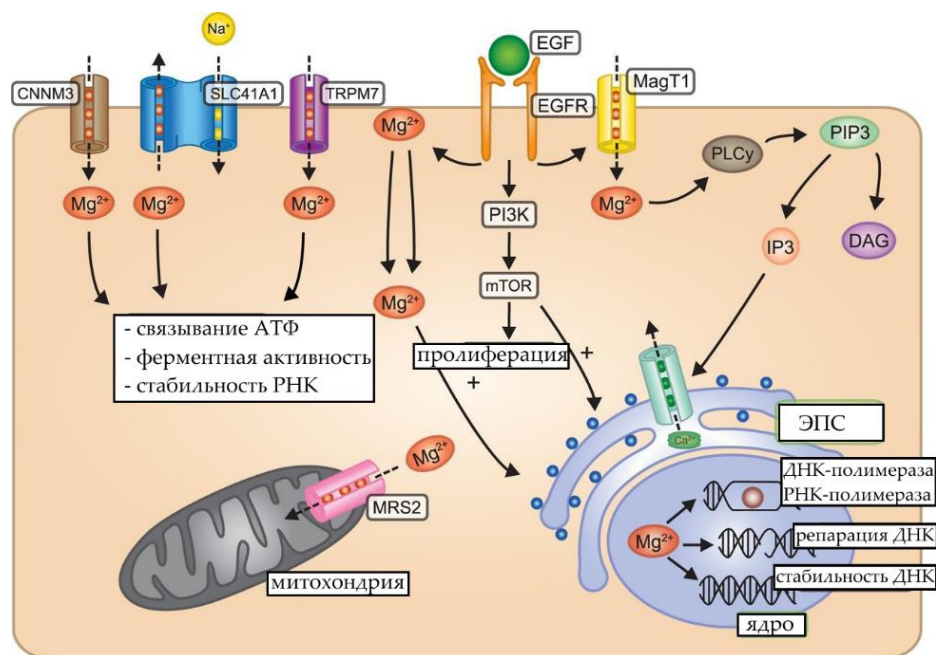


Рисунок 1.1 – Участие магния в клеточных процессах [16]

Магниевые сплавы по своим механическим характеристикам достаточно близки к костной ткани [17] и обладают свойством биорезорбции. Более того, основные легирующие элементы известных магневых сплавов не являются токсичными. Это делает их отличной альтернативой титановым сплавам в биомедицинской отрасли [18–20]. Дополнительным преимуществом магневых материалов является сравнительно низкий модуль упругости (для магневых сплавов он составляет 40–45 ГПа), близкий к значению данного параметра для кости (3–40 ГПа). Такое соответствие позволяет

уменьшить эффект «экранирования нагрузки», при котором имплантат принимает на себя основную часть механической нагрузки, а окружающая костная ткань постепенно подвергается резорбции. Кроме того, биорезорбируемые имплантаты из чистого магния и ряда сплавов, включая WE43, Mg–Ca и Mg–Zn–Sr, способны рассасываться в организме в течение 6–24 месяцев, что исключает необходимость повторной хирургической операции по их извлечению [21,22].

Однако наряду с указанными достоинствами магний имеет и принципиальный недостаток, существенно ограничивающий область его применения, – низкую коррозионную стойкость [10–14]. Для биodeградируемых магниевых сплавов это особенно критично, поскольку в физиологических условиях возможно развитие быстрой и неконтролируемой коррозии, что сдерживает их широкое клиническое использование. При контакте магниевых сплавов с водой или иными коррозионно-активными средами на поверхности металла протекают интенсивные электрохимические реакции, приводящие к ускоренному разрушению материала [23]. Подобные процессы сопровождаются утончением металлической основы, накоплением оксидно-гидроксидных продуктов коррозии и постепенным нарушением целостности изделия, что в конечном итоге может вызвать его преждевременное повреждение [24].

Высокая электрохимическая активность магниевых сплавов [14] приводит к тому, что в условиях эксплуатации они способны разрушаться быстрее, чем успевает завершиться процесс регенерации костной ткани. В результате имплантат может потерять механическую целостность еще до формирования полноценной новой ткани, что делает его использование в ряде случаев небезопасным. Дополнительную проблему представляет выделение водорода при коррозионной деградации магния. Газообразование в зоне имплантации может приводить к возникновению локальных газовых карманов, вызывать воспалительную реакцию, нарушать взаимодействие имплантата с окружающими тканями и осложнять постимплантационную реабилитацию [15]. При быстрой биорезорбции магниевых сплавов в организме человека помимо интенсивного выделения водорода наблюдается повышение pH среды в области имплантации, что дополнительно ухудшает условия для нормального протекания процессов остеоинтеграции и тканевой регенерации. Именно высокая коррозионная активность магния обуславливает необходимость разработки эффективных стратегий

формирования защитных покрытий, способных замедлять разрушение материала и обеспечивать его контролируемое поведение в биологической среде.

1.2 Ингибиторы коррозии для магниевых сплавов

Применение ингибиторов коррозии для защиты магния и его сплавов позволяет целенаправленно контролировать скорость деградации материала, что особенно важно при его использовании в условиях, где требуется ограниченная и предсказуемая коррозия. В связи с этим исследования, направленные на поиск и создание новых, более эффективных и безопасных ингибиторов коррозии магниевых сплавов, в последние годы привлекают повышенное внимание. Для магниевых сплавов используются как неорганические [25–28], так и органические [25–27,29,30] ингибиторы коррозии. Их защитное действие чаще всего связано с образованием на поверхности металла труднорастворимых соединений, блокирующих активные центры коррозии, либо со способностью ингибитора ускорять формирование более плотной и устойчивой оксидно-гидроксидной пленки продуктов коррозии, препятствующей дальнейшему проникновению агрессивной среды к подложке. В зависимости от условий эксплуатации и предъявляемых требований подбирается конкретный тип ингибитора. Например, если решающим фактором является прежде всего эффективность защиты, а вопрос токсичности не имеет критического значения, то может быть использован ингибитор на основе хрома [31]. Однако в современных условиях такие соединения из-за высокой токсичности и экологической небезопасности существенно ограничены в применении, что снижает интерес к ним как к перспективным защитным агентам.

Поэтому особое внимание исследователей сосредоточено на поиске альтернативных ингибиторов коррозии магниевых сплавов, сочетающих высокую защитную эффективность, низкую токсичность и технологическую доступность. В частности, в работе [32] в результате реакции конденсации изатина с фенилгидразинами авторами были синтезированы нетоксичные ингибиторы коррозии – основания Шиффа, предназначенные для снижения скорости коррозии магниевого сплава в хлоридсодержащей среде. Показано, что полученные соединения проявляют хорошее ингибирующее действие по отношению к коррозии сплава AZ91D в 0,5 мас.% растворе NaCl, что подтверждает перспективность использования органических соединений

данного класса в качестве эффективных и относительно безопасных ингибиторов для магниевых материалов.

1.3 Карбоксилаты как «зеленые» ингибиторы коррозии магниевых сплавов

Как было сказано в предыдущем разделе, некоторые ингибиторы, применяемые для замедления процесса коррозионного разрушения, обладают выраженной токсичностью. К числу таких соединений относятся хроматы, молибдаты, вольфраматы и ряд других неорганических веществ [10,33]. В связи с этим в последние годы все более актуальной становится задача поиска «зеленых», экологически безопасных, биосовместимых и при этом достаточно эффективных ингибиторов коррозии, которые могли бы быть перспективны для применения не только в технических областях, но и в медицине.

Особый интерес в этом отношении представляют соединения на основе карбоновых кислот, таких как фумаровая, гликолевая, глюконовая, яблочная и другие (Рисунок 1.2) [33–36]. Их соли, карбоксилаты, все больше привлекают внимание исследователей благодаря сочетанию низкой токсичности, удовлетворительной биосовместимости, технологичности введения в защитные системы и способности к химической адсорбции на поверхности металлов.

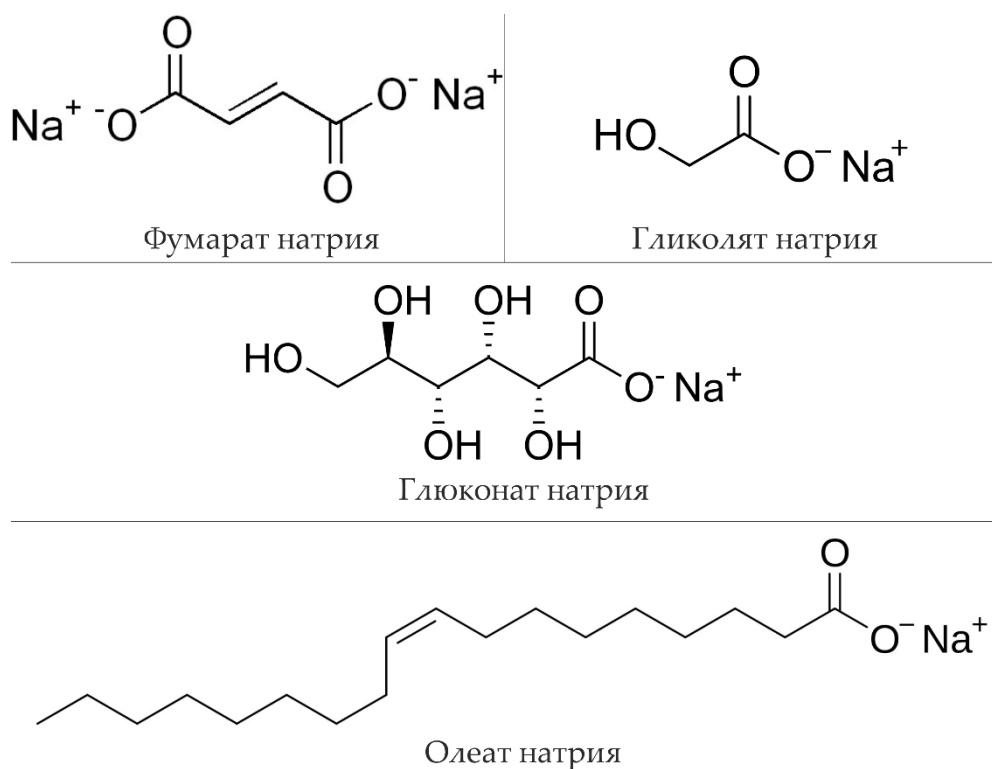


Рисунок 1.2 – Структурные формулы используемых карбоксилатов

Механизм защитного действия карбоксилатов, как правило, связан с их адсорбцией на поверхности магниевого сплава через карбоксильные группы, после чего может происходить образование малорастворимых поверхностных комплексов с ионами металла либо изменение характера кристаллизации продуктов коррозии [33,34,37]. В результате на поверхности формируется более плотный и устойчивый слой, который затрудняет доступ агрессивной среды к подложке и снижает интенсивность анодных и катодных процессов. При этом эффективность карбоксилатных ингибиторов определяется рядом факторов, включая строение углеводородного радикала, наличие и положение функциональных групп, способность молекул к комплексообразованию, а также их растворимость и устойчивость в коррозионной среде. Среди карбоксилатов наибольший интерес для защиты магния представляют соли дикарбоновых кислот, прежде всего фумараты, а также соли гидроксикарбоновых кислот, например гликоляты и глюконаты. Именно такие соединения обладают наиболее благоприятным сочетанием сорбционной активности и способности к формированию защитных поверхностных слоев. Однако в настоящее время в научной литературе мало информации относительно эффективности данных ингибиторов в подавлении коррозионной деструкции сплавов магния.

1.4 Защитные покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования

Одним из способов, позволяющим существенно замедлить коррозионное разрушение материала без кардинального изменения его объемного состава и основных физико-механических характеристик, является поверхностная модификация магниевых сплавов посредством создания защитных покрытий. В настоящее время существует множество способов защиты магниевых сплавов от интенсивного коррозионного разрушения: нанесение конверсионных покрытий [38–42], анодирование [43–45], нанесение покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [46–49], а также различные комбинации данных методов, в том числе с использованием ингибиторов коррозии [48,50–53]. Выбор конкретного подхода определяется как назначением изделия, так и требуемым уровнем коррозионной стойкости, биосовместимости, адгезии покрытия к подложке и технологичности процесса.

Метод ПЭО используется для защиты вентильных металлов, к которым относятся магний. Этим методом покрытия формируются в водном растворе электролита при высоком напряжении, способствующем протеканию плазменных микрозарядов на поверхности обрабатываемого материала (Рисунок 1.3) [54–56]. В результате локального термического и электрохимического воздействия образуется оксидно-керамический слой, прочно связанный с подложкой. Для данного способа получения покрытий разрабатываются различные режимы и подбираются электролиты с целью формирования керамических слоев с комплексом практически значимых характеристик на магниевых сплавах [46,48,54,57,58] и других вентильных металлах (титан, алюминий и др.) [59–61]. Существенное влияние на структуру и свойства ПЭО-слоя оказывают состав электролита и режим оксидирования, позволяющие регулировать фазовый состав, пористость и толщину покрытия.

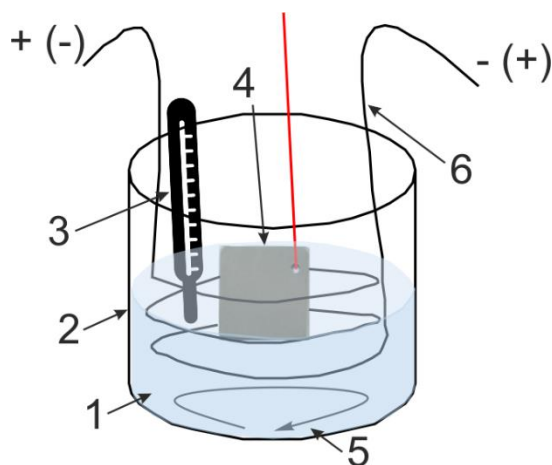


Рисунок 1.3 – Схема электролитической ячейки для проведения процесса ПЭО:

1 – электролит; 2 – емкость; 3 – термометр; 4 – обрабатываемый образец;
5 – перемешиватель; 6 – холодильник (противозлектрод)

ПЭО-покрытия имеют высокую перспективу применения для защиты изделий, используемых в области медицинского материаловедения, поскольку компоненты защитного слоя являются по большей части биосовместимыми и нетоксичными, а керамикоподобный слой, формируемый на поверхности металла, может содержать различные биоактивные компоненты, например гидроксиапатит [54,62,63]. Это особенно важно для биомедицинских имплантатов, где наряду с антикоррозионной защитой необходимы хорошие условия для взаимодействия с тканями организма и формирования благоприятной поверхности для остеоинтеграции. Покрытия, получаемые данным способом, обладают высокой пористостью, которая является как недостатком, поскольку

способствует быстрому проникновению агрессивной среды к поверхности подложки, так и преимуществом, поскольку может быть использована для дальнейшей модификации защитного слоя ингибиторами и полимерными материалами. Таким образом, пористая структура ПЭО-слоя открывает возможности для создания многофункциональных композиционных систем, сочетающих барьерные, ингибирующие и, при необходимости, биоактивные свойства.

Показано, что применение ингибиторов в комбинации с защитным покрытием позволяет значительно снизить негативное разрушающее воздействие коррозионной среды [50,55,64,65]. Использование ПЭО-покрытий в качестве матрицы для внедрения ингибиторов коррозии позволяет загрузить химические агенты в поры защитного слоя и сформировать на поверхности магниевого сплава дополнительный барьерный слой, снижающий вероятность проникновения агрессивных хлорид-ионов к подложке материала. Сформированная матрица покрытия может быть чувствительна к изменению рН среды, что позволит реализовать эффект самозалечивания за счет высвобождения ингибитора в процессе коррозии и его диффузии в зону разрушения [50,55,65]. Такой подход особенно перспективен для применения в условиях, когда локальное повреждение покрытия неизбежно, а длительная стабильность защитной функции имеет принципиальное значение.

Важно подчеркнуть, что именно сочетание ПЭО-слоя с ингибитором коррозии позволяет перейти от пассивной барьерной защиты к адаптивной функциональной системе, способной реагировать на локальные изменения среды в области дефекта. Пористая архитектура покрытия в этом случае играет не только структурную, но и технологическую роль, поскольку обеспечивает возможность целенаправленного введения активных компонентов в поверхностный слой и их последующего удержания в объеме покрытия. При этом ингибитор, заключенный в порах ПЭО-матрицы, может быть высвобожден локально и дозированно именно в тех участках, где начинается нарушение целостности покрытия и возрастает риск ускоренной коррозии. Такой механизм особенно ценен для магниевых сплавов, поскольку их высокая электрохимическая активность приводит к быстрому развитию коррозионного процесса даже при незначительном повреждении поверхности. Кроме того, использование ингибиторов в составе ПЭО-покрытий позволяет потенциально снизить интенсивность выделения водорода, уменьшить локальное защелачивание среды и стабилизировать состояние границы

раздела «покрытие–электролит–металл». В результате формируется более устойчивый защитный барьер, способный не только замедлять проникновение агрессивных ионов, но и компенсировать частичную деградацию покрытия в процессе эксплуатации. Именно поэтому комбинированные системы на основе ПЭО и ингибиторов коррозии рассматриваются в настоящее время как одно из наиболее перспективных направлений в разработке защитных покрытий для магниевых сплавов в биомедицинской отрасли.

1.5 Модификация ПЭО-покрытий полимерными материалами

Полимерные материалы, наносимые на поверхность защитного покрытия, позволяют существенно расширить функциональные возможности композиционной системы, поскольку они не только придают дополнительные барьерные свойства [66–69], но и препятствуют преждевременному выходу ингибитора из гибридных покрытий, тем самым обеспечивая более длительное сохранение защитного эффекта [70–72]. В биомедицинских целях наибольший интерес представляют биodeградируемые полимеры, такие как поликапролактон, полидофамин, полилактид, альгинат натрия и другие материалы подобного типа [66–69,71,72]. Их применение обусловлено сочетанием биосовместимости, возможности контролируемого разложения в организме и способности формировать на поверхности покрытия дополнительный диффузионный барьер, замедляющий проникновение агрессивной среды к подложке.

Так, в работе [73] композит, содержащий магний и гидроксиапатит, был модифицирован методом электроспиннинга полимерным материалом на основе поликапролактона. Показано, что нанесение полимерного слоя приводит к заметному улучшению коррозионных характеристик: согласно данным потенциодинамической поляризации, плотность тока коррозии снижается на два порядка по сравнению с композитом без полимера. Это свидетельствует о том, что полимерный слой способен существенно ограничивать доступ электролита к активной поверхности и тем самым повышать эффективность всей защитной системы. Подобный эффект объясняется физическим экранированием поверхности, а именно снижением проницаемости покрытия за счет заполнения пор и микродефектов полимерной фазой.

В другой работе [74] полимерный слой наносили непосредственно на ПЭО-покрытие, что привело к улучшению его защитных свойств. Согласно результатам волюмометрических испытаний, скорость коррозии после шестикратного нанесения

полимерного слоя уменьшилась в 8 раз, что указывает на выраженный синергетический эффект комбинирования керамической ПЭО-матрицы и полимерной оболочки. При этом полимер не только снижал проницаемость поверхности для коррозионно-активных ионов, но и повышал общую стабильность покрытия в условиях длительного контакта с физиологической средой. Таким образом, полимерный компонент в составе гибридной системы может рассматриваться не только как дополнительный барьер, но и как средство повышения долговечности и функциональной устойчивости защитного слоя.

Особый интерес представляют работы, в которых полимерные материалы используются не только для улучшения антикоррозионных характеристик, но и для регулирования кинетики высвобождения активных биологически значимых веществ. В работе [75] на поверхности магниевового сплава WE43 были сформированы гибридные покрытия с включением лекарственного препарата антипролиферативного действия (паклитаксела) и полимеров, в частности полилактида и полиэтиленгликоля. Установлено, что добавление полимерного материала снижает скорость выхода лекарства из покрытия, обеспечивая тем самым пролонгированный эффект действия противоракового средства. Кроме того, присутствие полимера способствовало уменьшению адгезии тромбоцитов к поверхности покрытий и снижению скорости гемолиза, что особенно важно при рассмотрении подобных систем в аспекте биомедицинских применений. Следовательно, полимеры в составе покрытий на магниевых сплавах выполняют одновременно несколько функций: выступают в роли барьерной защиты от окружающей среды и в роли компонента слоя, регулирующего выход активных компонентов из состава антикоррозионной пленки. Данные свойства делают полимерные материалы важнейшим элементом при создании multifunctional покрытий нового поколения.

1.6 Самовосстанавливающиеся (smart) покрытия

В настоящее время разработке защитных smart-покрытий, содержащих ингибиторы коррозии, уделяется повышенное внимание, поскольку формирование таких систем рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений создания адаптивной антикоррозионной защиты. Основное назначение подобных покрытий заключается в обеспечении эффективной защиты материала не только в исходном состоянии, но и при нарушении целостности поверхностного слоя, когда в покрытии возникают дефекты

различной природы. При появлении повреждения ингибиторы, входящие в состав smart-системы, способны локально высвободиться и подавлять развитие коррозионного процесса в зоне дефекта, способствуя формированию защитной пленки и частичному восстановлению барьерных свойств покрытия. Такой механизм позволяет существенно повысить эксплуатационную надежность материала в условиях агрессивной среды и замедлить прогрессирование коррозионного разрушения.

Разработка самозалечивающихся покрытий особенно актуальна для магния и его сплавов, поскольку данные материалы характеризуются высокой химической активностью и склонностью к ускоренному коррозионному разрушению. В процессе эксплуатации магниевых сплавов, особенно при наличии механических нагрузок и пластических деформаций, в поверхностном слое могут возникать микродефекты, микротрещины и локальные участки нарушения целостности покрытия. Именно такие дефекты становятся очагами интенсивного коррозионного воздействия, что делает проблему их оперативного «залечивания» особенно значимой. Smart-покрытия способны эффективно компенсировать подобные повреждения при выдержке в агрессивной среде за счет активации встроенных ингибиторов коррозии, которые начинают действовать именно в зоне локального нарушения покрытия. В результате формируется дополнительный защитный барьер, препятствующий дальнейшему распространению коррозии вглубь материала.

Следует отметить, что при создании smart-покрытий особое внимание необходимо уделять системам хранения и локализации ингибитора коррозии [76–80]. Эффективность таких покрытий во многом определяется тем, насколько надежно ингибитор удерживается в составе покрытия до момента возникновения дефекта и насколько быстро он способен высвободиться при изменении локальных условий среды, например при снижении pH или проникновении агрессивных ионов. В связи с этим важнейшим элементом проектирования smart-систем является выбор подходящих резервуаров для ингибитора, обеспечивающих его стабильное хранение, контролируемое высвобождение и сохранение антикоррозионной активности в течение длительного времени. Именно поэтому разработка smart-покрытий требует комплексного подхода, сочетающего подбор матрицы покрытия, типа ингибитора, механизма его высвобождения и условий эксплуатации материала [77–79,81,82].

1.7 Слоистые двойные гидроксиды как наноконтейнеры для ингибиторов

В последнее время активно изучается возможность использования в качестве резервуаров для ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ), поскольку структурные и функциональные особенности данных материалов делают их перспективными для создания smart-систем антикоррозионной защиты. Слоистые двойные гидроксиды представляют собой гидроксиды Me^{2+} и Me^{3+} , формирующие упорядоченную кристаллическую решетку с чередованием положительно заряженных слоев и межслоевого пространства. Структура СДГ представлена положительно заряженными бруситоподобными слоями, чередующимися с неупорядоченными анионами и молекулами воды [83–86] (Рисунок 1.4). Благодаря такой архитектуре СДГ способны выступать в роли своеобразных наноконтейнеров, в межслоевое пространство которых могут быть введены различные молекулы [85,87]. Поскольку слои в структуре СДГ не связаны между собой жесткими ковалентными связями, расстояние между ними может быть увеличено, вплоть до получения отдельных наноллистов [85,88–90]. Это делает СДГ удобной матрицей для внедрения ингибиторов коррозии между слоями как в виде нейтральных молекул, так и в виде анионов [39,91–93]. Так, в работе [93] методом РФА была установлена интеркаляция олеат-аниона в структуру СДГ, что подтверждает способность данной системы к эффективному включению органических анионов в межслоевое пространство.

Таким образом, характерные особенности строения СДГ создают предпосылки для направленного внедрения ингибиторов коррозии в межслоевое пространство, в том числе с целью их последующего контролируемого высвобождения. Более того, формирование дополнительного слоя СДГ на поверхности ПЭО-покрытия значительно увеличивает емкость системы по отношению к внедряемым молекулам ингибитора, поскольку в этом случае сочетание керамической ПЭО-матрицы и слоистой наноструктуры СДГ позволяет реализовать многоуровневую защиту материала. Подобная модификация ПЭО-покрытия СДГ расширяет область применения получаемых защитных слоев [53,94,95]. Авторы в работе [96] успешно сформировали гибридные покрытия на сплаве AZ31 путем поверхностной модификации пленки СДГ на ПЭО-покрытии с использованием металл-органических каркасов. Полученный защитный композиционный слой

продемонстрировал высокую коррозионную стойкость и более высокую электрохимическую стабильность в 3,5 мас.% NaCl по сравнению с базовыми ПЭО- и СДГ-покрытиями, что указывает на выраженный синергетический эффект комбинирования различных функциональных слоев.

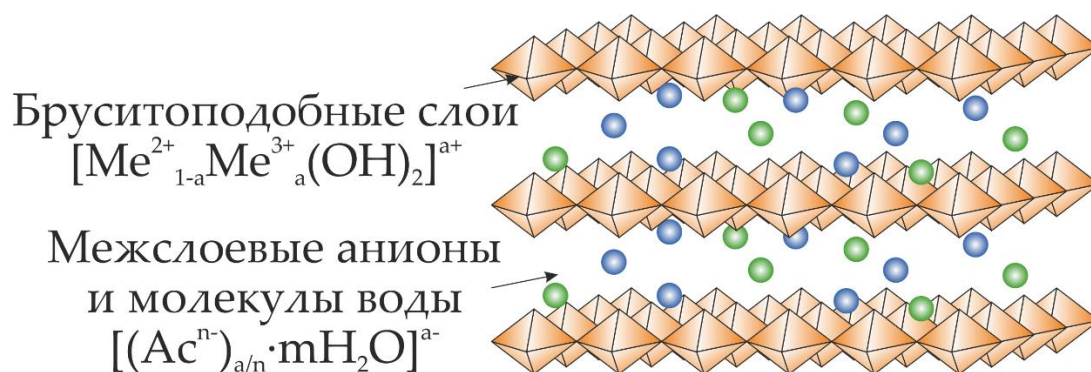


Рисунок 1.4 – Структура слоистых двойных гидроксидов

Различные вещества могут быть интеркалированы в СДГ в виде анионов или нейтральных молекул, что делает данные материалы универсальными платформами для создания multifunctional покрытий. В частности, в межслоевое пространство СДГ могут быть введены биологически активные соединения, лекарственные вещества, ингибиторы коррозии, а также фотокаталитически активные компоненты [97–101]. Подобная универсальность обусловлена не только развитой слоистой структурой, но и возможностью целенаправленно регулировать состав межслоевого содержимого в зависимости от требуемой функции покрытия. Более того, СДГ и их производные оксиды металлов могут быть успешно использованы в качестве катализаторов в области конверсии биомассы и являются отличными материалами для создания бифункциональных окислительно-восстановительных катализаторов [102]. В работе [100] нанокapsулы СДГ с напроксеном, обладающим противовоспалительным и антибактериальным действием, были внедрены в ПЭО-покрытие на сплаве AZ31. Сформированные резервуары обеспечивали постепенное высвобождение напроксена, что способствует снижению постимплантационных рисков и созданию более благоприятных условий для взаимодействия материала с биологической средой. Кроме того, исследование коррозионной активности показало, что включение молекул напроксена в СДГ улучшает защитные свойства композиционного покрытия, что подтверждает возможность совмещения локальной лекарственной доставки и антикоррозионной функции в рамках одной системы.

СДГ, в том числе содержащие ингибиторы, можно использовать в качестве добавок к краскам, что подчеркивает их широкую технологическую применимость [97,103].

Однако у слоистого двойного гидроксида, формируемого непосредственно на поверхности металла [39,104], имеется существенный недостаток, связанный с его невысокими адгезионными свойствами. Поэтому такие слои не способны в полной мере обеспечить длительный срок службы материала, особенно при наличии эксплуатационных дефектов или механических воздействий, приводящих к нарушению целостности поверхностного барьера. В то же время СДГ, сформированный на поверхности и в порах защитного ПЭО-слоя, может быть надежно зафиксирован благодаря развитой пористой структуре покрытия, а также способен выполнять функцию локального резервуара для ингибитора, обеспечивая заживление материала при повреждении покрытия (за счет активного действия ингибитора, входящего в состав антикоррозионного слоя).

Но формирование СДГ непосредственно на поверхности ПЭО-покрытия представляет собой технологически сложную задачу, обусловленную как особенностями морфологии ПЭО-слоя, так и чувствительностью процесса роста СДГ к температуре и составу реакционной среды. Поэтому подобных исследований в настоящее время в литературе встречается немного [83,90,105]. В работах [106,107] авторы методом ПЭО формировали защитные слои на магниевых сплавах с последующей гидротермальной обработкой для формирования СДГ. В исследовании [108] показано образование пленки из СДГ на ПЭО-покрытии, полученном на алюминиевом сплаве, в условиях, близких к гидротермальным (95 °С). Исследователи успешно синтезировали СДГ толщиной 5 мкм на ПЭО-покрытии и провели последующую интеркаляцию неорганических анионов в сформированную структуру, что подтверждает принципиальную возможность построения подобных композиционных систем.

Однако вышеуказанные исследования не содержат информации о механизме самовосстановления получаемых покрытий, а также не позволяют в полной мере оценить эффективность работы СДГ как активного резервуара ингибитора в условиях локального разрушения. Более того, на поверхности ПЭО-покрытия, обладающего толщиной 20 мкм или выше, гидротермальным методом невозможно получить пленку СДГ [106–108]. В работе [108] авторы показали негативное влияние увеличения толщины ПЭО-слоя на качество структуры СДГ, сформированных на поверхности покрытия гидротермальным

методом. Такое ограничение связано с возникновением внутренних напряжений вследствие теплового расширения, которое приводит к растрескиванию, отслаиванию либо разрушению ПЭО-слоя. Следовательно, использование гидротермального метода для формирования СДГ на толстых ПЭО-покрытиях оказывается технологически ограниченным, что требует поиска альтернативных подходов к синтезу подобных структур, обеспечивающих сохранение целостности подложки и стабильное формирование функционального поверхностного слоя.

1.8 Ингибиторы коррозии для СДГ-содержащих покрытий

При формировании самовосстанавливающегося покрытия выбор подходящего ингибитора коррозии является принципиально важным этапом, поскольку именно от его природы, химической активности и способности к локальному высвобождению во многом зависят защитные свойства всей композиционной системы. Следует отметить, что эффективность многих ингибиторов, в том числе экологически безопасных, в настоящее время не установлена в достаточной мере, а имеющиеся данные нередко носят фрагментарный характер и относятся к конкретным условиям испытаний. Более того, эффективность ингибитора коррозии может существенно изменяться в зависимости от выбора магниевых сплавов, типа защитного покрытия, состава электролита, а также наноконтейнеров, которые используются для его интеркаляции. По этой причине каждую синтезированную систему необходимо рассматривать отдельно, поскольку переносимость результатов для различных материалов и сред является ограниченной.

Бензотриазол (БТА) активно применяется в качестве ингибитора коррозии медных, алюминиевых и магниевых сплавов [64,109–111]. Он продемонстрировал высокую эффективность при защите указанных металлов и сплавов, поскольку способен участвовать в образовании комплексных соединений на участках дефектов и нарушений поверхностной целостности, тем самым затрудняя развитие коррозионного процесса. Благодаря этому БТА используется различными научными коллективами для формирования компактных анодных пленок с высокой защитной способностью [112–114]. Вместе с тем при использовании в составе композиционных покрытий его действие не всегда оказывается максимально эффективным. Так, БТА способен подавлять коррозионную активность магниевых сплавов при импрегнации им пористой части ПЭО-покрытия, однако зафиксированная эффективность ингибирования не является предельно

высокой. Установленный эффект может быть обусловлен частичным взаимодействием молекул ингибитора с матрицей ПЭО-покрытия, что снижает его доступность для реализации защитного действия в зоне коррозионного повреждения [115]. По этой причине необходимо подбирать и разрабатывать новые нанорезервуары, обеспечивающие эффективное высвобождение ингибитора коррозии при возникновении дефекта в покрытии. Например, в качестве наноконтейнера для БТА можно использовать пленку из слоистых двойных гидроксидов, синтезированную непосредственно на поверхности ПЭО-слоя, что должно обеспечить более надежную локализацию ингибитора и его последующее контролируемое высвобождение при возникновении дефекта.

Олеат натрия является нетоксичным и биосовместимым ингибитором коррозии, который доказал свою эффективность в предыдущих исследованиях по защите магниевых сплавов [116]. Олеат натрия относится к классу мягких органических ингибиторов, которые потенциально могут сочетать удовлетворительную коррозионную защиту с приемлемой биологической безопасностью. Кроме того, его молекулярная структура позволяет рассматривать его в качестве перспективного агента для интеркаляции в СДГ и последующего использования в составе «умных» покрытий биомедицинского назначения. Показано, что олеат натрия способен существенно повышать коррозионную стойкость магниевых материалов при формировании на поверхности защитных слоев. Так, в работе [117], посвященной последовательной обработке технически чистого магния в растворах натриевых солей олеиновой кислоты и смеси алкенилэтановых кислот, было установлено, что наиболее эффективная защита достигается при нанесении олеата натрия первым слоем, причем предварительная подготовка поверхности заметно влияет на итоговые антикоррозионные свойства системы. Авторами также отмечено, что увеличение толщины оксидно-гидроксидного подслоя неоднозначно влияет на эффективность защитного действия покрытия. Всё это указывает на важность оптимизации как исходного состояния поверхности, так и последовательности нанесения ингибирующих компонентов.

Перспективность олеатсодержащих систем подтверждается и данными по исследованию свойств гибридных покрытий для биомедицинского применения. Так, в работе [118] для магниевых сплавов МА8 были сформированы олеатсодержащие гибридные покрытия на основе ПЭО-слоя и биodeградируемого поликапролактона.

Показано, что последовательная импрегнация базового ПЭО-слоя ингибитором и полимером обеспечивает наилучшую коррозионную стойкость, а олеатсодержащие поверхностные слои сохраняют стабильность коррозионного поведения в течение 7 сут выдержки в физиологических растворах. В той же работе подчеркивается, что использование олеата натрия позволяет не только замедлить растворение магниевого сплава, но и уменьшить высвобождение продуктов коррозии, что особенно важно для биорезорбируемых имплантатов. При разработке гибридного покрытия для временных саморастворяющихся имплантатов из магния отмечено, что олеат натрия, будучи биосовместимым компонентом, способствует снижению химической активности металла, а совместно с поликапролактоном обеспечивает контролируемое растворение материала и эффект самовосстановления покрытия при микроповреждениях.

С точки зрения функционализации СДГ-содержащих умных систем олеат натрия также представляет интерес как молекула, пригодная для включения в слоистые структуры. Его органическая природа, наличие длинной гидрофобной цепи и карбоксильной группы делают возможным удержание в межслоевом пространстве СДГ с последующим постепенным высвобождением в зоне дефекта покрытия. Таким образом, олеат натрия может рассматриваться не только как самостоятельный ингибитор, но и как активный компонент многоуровневой защитной архитектуры, включающей ПЭО-матрицу, СДГ-наноконтейнеры и, при необходимости, биodeградируемый полимерный слой.

1.9 Результаты анализа литературных данных и постановка задачи исследования

Анализ литературных данных убедительно показывает, что магниевые сплавы наряду с уникальными свойствами, включая низкую плотность, высокую удельную прочность, технологичность обработки и биорезорбируемость, в то же время характеризуются крайне низкой коррозионной стойкостью, что существенно ограничивает их применение в условиях эксплуатации, особенно в биомедицинской области. В связи с этим разработка эффективных методов защиты магния от коррозионного разрушения является одной из ключевых задач современного материаловедения. Среди различных подходов к решению данной проблемы метод плазменного электролитического оксидирования рассматривается как один из наиболее

перспективных способов формирования защитных покрытий на магнии, поскольку позволяет создавать прочно сцепленные с подложкой керамикоподобные слои, обладающие высокой химической стабильностью, достаточной механической прочностью и потенциальной биосовместимостью. Существенной особенностью ПЭО-покрытий является их развитая пористая структура, которая, с одной стороны, обуславливает необходимость дополнительной модификации вследствие возможного проникновения коррозионной среды к поверхности подложки, а с другой – открывает широкие возможности для целенаправленного внедрения ингибиторов коррозии, полимеров и иных функциональных компонентов. Именно эта структурная особенность ПЭО-слоя делает его удобной матрицей для создания гибридных систем, способных не только выполнять барьерную функцию, но и обеспечивать эффект самозалечивания при локальном повреждении покрытия.

Особый интерес в данном контексте представляют «зеленые» ингибиторы коррозии на основе карбоксилатов, в частности фумарата, гликолята и глюконата натрия, поскольку данные соединения отличаются экологической безопасностью, низкой токсичностью, биосовместимостью и принципиальной пригодностью для использования в медицинской области. В отличие от традиционных токсичных ингибиторов (хроматы, ванадаты и др.), карбоксилаты не вызывают значительного негативного воздействия на биологические ткани и могут рассматриваться как более предпочтительные агенты для формирования защитных покрытий биомедицинского назначения. В то же время следует отметить, что, несмотря на накопленные данные о защитном действии карбоксилатов, эффективность их в составе ПЭО-покрытий и механизмы их взаимодействия с поверхностью магниевого сплава изучены неполно. Недостаточность систематизированных сведений по их влиянию на морфологию, фазовый состав, адсорбционные процессы и кинетику коррозионного разрушения не позволяет в полной мере прогнозировать поведение таких систем в агрессивных средах. В этой связи требуется дальнейшее углубленное исследование как индивидуального действия карбоксилатов, так и их совместного функционирования в составе многослойных композиционных покрытий.

Перспективным направлением развития smart-покрытий является использование слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии. Слоистая кристаллическая структура данных материалов обеспечивает

возможность интеркаляции различных анионов и нейтральных молекул в межслоевое пространство, что позволяет не только сохранять активное вещество, но и реализовывать его контролируемое высвобождение в ответ на локальные изменения среды, возникающие в зоне дефекта покрытия. Таким образом, СДГ могут выступать в качестве интеллектуальных резервуаров, обеспечивающих адресную доставку ингибитора непосредственно к области начинающегося коррозионного процесса. Это обстоятельство особенно важно для магниевых сплавов, поскольку для них характерно быстрое развитие локальной коррозии даже при незначительном нарушении целостности защитного слоя. В качестве ингибиторов для интеркаляции в СДГ рассматриваются бензотриазол и олеат натрия. Однако сравнительные исследования различных методов введения ингибиторов в СДГ-содержащие ПЭО-покрытия в литературе практически отсутствуют. Между тем именно способ загрузки ингибитора, его локализация в структуре покрытия и последующая кинетика высвобождения во многом определяют эффективность всей защитной системы, а следовательно, требуют более тщательного детального анализа.

Таким образом, получение СДГ на керамикоподобном ПЭО-покрытии и последующая функционализация защитного слоя представляют собой важную и актуальную научную задачу, находящуюся на стыке физической химии, материаловедения и биомедицины. В рамках настоящего исследования рассматриваются различные методы интеркаляции СДГ ингибитором коррозии на примере бензотриазола и олеата натрия и проводится сопоставление эффективности этих методов с точки зрения формирования smart-покрытий, обладающих способностью к самовосстановлению. Отдельное внимание уделяется оценке поведения системы при создании искусственно сформированных дефектов, поскольку именно такой подход позволяет наиболее наглядно выявить наличие или отсутствие эффекта самозалечивания, а также установить механизмы локального восстановления защитных свойств. Конечной целью исследования является формирование экологически безопасного композиционного smart-покрытия на поверхности магниевых сплавов, пригодного для практического применения в качестве функционального и конструкционного материала в имплантационной хирургии.

Достижение данной цели предполагает систематическое исследование влияния карбоксилатов на коррозионное поведение магниевых сплавов, разработку гибридных покрытий на основе ПЭО-слоев, импрегнированных ингибиторами и запечатанных

полимерными материалами, а также изучение СДГ-содержащих систем, сформированных с использованием различных способов введения ингибиторов, что в совокупности должно обеспечить создание эффективных самовосстанавливающихся покрытий нового поколения. Таким образом, для достижения указанной цели необходимо:

- изучить коррозионное поведение магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl) в присутствии карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) в различных концентрациях; установить наиболее эффективный ингибитор и его оптимальную концентрацию;
- разработать гибридные покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном; исследовать их структуру, состав, электрохимические и защитные свойства;
- сформировать на силикатно-фторидных ПЭО-покрытиях слоистые двойные гидроксиды и изучить влияние бензотриазола и олеата натрия, вводимых в СДГ одностадийным и двухстадийным способами, на изменение морфологической структуры и антикоррозионных свойств гибридных покрытий;
- с применением методов локального электрохимического анализа исследовать способность разработанных покрытий к самозалечиванию при искусственном повреждении и установить эффективность самозалечивания;
- на основе комплекса полученных экспериментальных данных предложить механизм деградации и активной антикоррозионной защиты магниевых сплавов с разработанными гибридными покрытиями.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и подготовка образцов

В диссертационной работе использовались пластины размерами $15 \times 20 \times 1,5$ мм, изготовленные из магниевых сплавов МА8 (состав в мас. %: Mn – 1,937, Ce – 0,145, La – 0,107, Nd – 0,066, Al – 0,04, Si – 0,034, Zn – 0,027, Zr – 0,013, Fe – 0,009, Cu – 0,006, Ni – 0,003, Mg – остальное) и Mg–0,8Ca (в мас. %: Ca – 0,8, Si – 0,052, Zn – 0,031, Nd – 0,019, Mn – 0,015, Mn – 0,013, Zr – 0,011, Fe – 0,006, Mg – остальное). Состав сплава установлен с помощью оптико-эмиссионного спектрометра VELES CXR-980 (Wuxi Create Analytical Instruments Co. Ltd, Китай).

Перед проведением испытаний, а также перед формированием покрытий поверхность образцов магниевого сплава предварительно подготавливали с использованием шлифовальных кругов из карбида кремния с постепенным уменьшением зерна абразива до P1000 (размер зерна 14–20 мкм). Затем образцы промывали изопропиловым спиртом и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60 °C течение 1 ч. В процессе плазменного электролитического оксидирования использовались глицерофосфат кальция ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), фторид натрия (NaF) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3).

Для получения СДГ-слоев использовали трилон Б ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), алюминий (Al, в гранулах) и гидроксид натрия (NaOH). Порошки СДГ получали с использованием хлорида магния ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и гидроксида натрия (NaOH).

В качестве исследуемых ингибиторов выступали фумарат натрия ($\text{NaOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$, ФУМ), гликолят натрия ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{COONa}$, ГЛИ), глюконат натрия ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COONa}$, ГЛЮ), бензотриазол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, БТА) и олеат натрия ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$, ОЛ).

Полимерным материалом являлся поликапролактон ($[-(\text{CH}_2)_5\text{COO}-]_n$, ПКЛ). Чистота реактивов 99,9 %, производство Sigma-Aldrich, Германия. В качестве коррозионных сред применяли 0,9 мас. % раствор NaCl (физиологический раствор) и 3,5 мас. % раствор NaCl.

2.2 Формирование антикоррозионных покрытий

2.2.1 Формирование ПЭО-покрытий

На поверхности магниевых сплавов методом ПЭО были сформированы кальций-фосфатные (CaP) и силикатно-фторидные (SiF) ПЭО-слои с помощью установки, состоящей из тиристорного реверсивного источника тока, управляемого ЭВМ.

CaP-покрытия получали в водном растворе глицерофосфата кальция (25 г/л), фторида натрия (5 г/л) и метасиликата натрия (7 г/л). Покрытие формировали в биполярном режиме поляризации: напряжение анодной составляющей поддерживалось при $U = 400$ В, плотность тока катодной составляющей изменялась от 0,86 до 1,43 А/см² при скорости 4,75 мА/(см²·с). Время оксидирования составило 120 с, коэффициент заполнения сигнала – 1. После оксидирования образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

SiF-покрытия получали в водном растворе, содержащем метасиликат натрия (20 г/л) и фторид натрия (5 г/л), в две стадии при использовании комбинированного биполярного режима. Первый этап обработки заключался в потенциодинамической поляризации анодной компонентой со скоростью 1,3 В/с. Напряжение при этом возрастало от 30 В до 280 В. Катодная компонента на первом этапе поддерживалась потенциостатически при 40 В. Длительность первого этапа оксидирования составила 200 с. На второй стадии напряжение анодной составляющей поляризационного сигнала изменялось от 280 В до 200 В при 0,2 В/с с одновременным снижением напряжения катодной составляющей до 10 В со скоростью 0,075 В/с. Продолжительность второй стадии составляла 400 с. После обработки образцы промывали деионизированной водой и сушили на воздухе.

2.2.2 Формирование карбоксилатсодержащих покрытий на базе кальций-фосфатного ПЭО-слоя

После формирования CaP-покрытий была проведена импрегнация их ингибитором коррозии, путем выдержки в 0,1 М водных растворах фумарата (CaP-ФУМ), гликолята (CaP-ГЛИ) или глюконата натрия (CaP-ГЛЮ) в течение часа. После импрегнации образцы выдерживали в растворе поликапролактона (60 г/л) в дихлорметане в течение 15 с и затем высушивали на воздухе. Образцы, обработанные полимером, обозначены следующим

образом: CaP-ПКЛ, CaP-ФУМ-ПКЛ, CaP-ГЛИ-ПКЛ и CaP-ГЛЮ-ПКЛ. Названия покрытий, сформированных на поверхности сплава Mg–0,8Ca, отмечены индексом 2 (CaP², CaP-ПКЛ², CaP-ФУМ², CaP-ГЛИ², CaP-ГЛЮ², CaP-ФУМ-ПКЛ², CaP-ГЛИ-ПКЛ² и CaP-ГЛЮ-ПКЛ²).

2.2.3 Формирование слоистых двойных гидроксидов на силикатно-фторидных покрытиях

Для формирования СДГ на SiF-покрытиях сплава МА8 (далее SiF-СДГ) образцы погружали в раствор, содержащий трилон Б (50 г/л) и гранулы алюминия (5 г/л), предварительно растворенные в гидроксиде натрия (40 г/л). рН этого раствора составлял 13,5. Образцы выдерживали в растворе в течение 48 ч при 60 °С (обработка горячим раствором). После обработки образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

2.2.4 Формирование на силикатно-фторидных покрытиях СДГ-слоев, содержащих бензотриазол и олеат натрия

На поверхности и в пористой части силикатно-фторидных ПЭО-покрытий были сформированы слоистые двойные гидроксиды и изучено влияние бензотриазола и олеата натрия, вводимых в СДГ одностадийным и двухстадийным способами.

Двухстадийным способом покрытия SiF-СДГ-БТА и SiF-СДГ-ОЛ получали следующим образом: образцы SiF-СДГ погружали в раствор бензотриазола / олеата натрия (0,05 М) и выдерживали при вакууме в течение 1 ч, далее образцы высушивали в сушильном шкафу.

Для получения SiF-СДГ(БТА) и SiF-СДГ(ОЛ) в одну стадию обработку образцов SiF проводили в растворе, содержащем трилон Б (50 г/л) и гранулы алюминия (5 г/л), предварительно растворенные в гидроксиде натрия (40 г/л), а также бензотриазол (0,05 М) / олеат натрия (0,1 М). Образцы погружали в раствор и выдерживали в течение 48 ч при 60 °С. После обработки образцы были промыты деионизированной водой и высушены в сушильном шкафу.

2.2.5 Синтез порошков слоистых двойных гидроксидов

Для получения порошка П-СДГ смесь 50 мл 1,4 М раствора $MgCl_2$, 50 мл 0,7 М раствора $Al(NO_3)_3$ и 100 мл дистиллированной воды нагревали до кипения. pH раствора до начала процесса соосаждения составлял 1,3. Затем к кипящей смеси при постоянном перемешивании по каплям добавляли 200 мл 1 М раствора NaOH, повышая pH реакционной смеси до 12,4. После полного добавления гидроксида натрия суспензию перемешивали еще 30 мин, а затем охлаждали. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили.

Синтез П-СДГ(БТА) проводили аналогичным образом, но к 200 мл 1 М раствора NaOH добавляли бензотриазол, до концентрации БТА 0,05 М.

Для получения П-СДГ-БТА порошок П-СДГ (~0,5 г) добавляли к 0,05 М водному раствору бензотриазола и постоянно перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре для пропитки СДГ бензотриазолом. Затем порошок фильтровали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и сушили на воздухе.

2.3 Методы исследования состава и свойств материала

2.3.1 Изучение микроструктуры, морфологии, элементного и химического состава

Изучение состояния поверхности образцов проводилось с использованием оптического микроскопа с минимальным увеличением и с последующим фотографированием на цифровой фотоаппарат (Canon, Япония).

Морфологию и структуру поверхностных слоев, сформированных на магниевых сплавах, а также распределение элементов по поверхности и поперечному сечению исследуемого образца изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

После выдержки образцов магниевых сплавов МА8 и Mg-0,8Ca в коррозионной среде (0,9% NaCl с добавкой ингибитора в концентрациях 0,1 М и 0,05 М), а также после формирования ингибитор-/полимерсодержащих покрытий для дальнейшего исследования его поперечного сечения был изготовлен шлиф. Образец помещали в специальную форму диаметром 25 мм и заливали эпоксидной смолой (ViaFix, Struers, Дания). Затем подготовленный образец шлифовали карбидокремниевой бумагой с

зернистостью от P600 до P1000 и полировали с использованием Tegramin-25 (Struers A/S, Дания) на дисках MD-Mol (с суспензией DP 9 мкм), MD-Nap (с суспензией DP 3 мкм) и MD-Chem (с суспензией OP-S NonDry).

2.3.2 Коррозионные испытания, основанные на изменении объема выделившегося водорода и массы образцов

Для определения способности выбранного ингибитора к подавлению процесса деградации сплава были проведены испытания на выдержку материала в трех коррозионных средах – в 0,9 мас.% растворе NaCl, не содержащем ингибитор коррозии), и с добавлением ингибитора в концентрациях 0,05 М и 0,1 М (для определения влияния концентрации на эффективность действия ингибитора). Также была оценена в 0,9 мас.% растворе NaCl скорость коррозии образцов, на которых были сформированы защитные покрытия. Скорость коррозии образцов в исследуемых средах определяли волюмометрическим (на основании определения объема водорода, выделившегося в процессе коррозии) и гравиметрическим (на основании определения изменения массы образца в результате коррозии) методами. Для проведения волюмометрических тестов образцы сплава общей площадью 29,6 см² помещали в эвдиометр (Neubert-Glas, Германия) с исследуемой коррозионной средой. Испытания образцов проводились в течение 7 и 14 сут. Объем выделившегося водорода определяли ежедневно. После выдержки образцы с покрытиями промывали от продуктов коррозии дистиллированной водой в ультразвуковой ванне и взвешивали. Образцы без покрытий дополнительно обрабатывали в течение 10 с для удаления продуктов коррозии травильным водным раствором, содержащим 50 г·л⁻¹ CrO₃ и 2,5 г·л⁻¹ AgNO₃. После травления образцы взвешивали для определения убыли массы после коррозионных испытаний.

Скорость коррозии, оцененную волюмометрическим методом (P_H), рассчитывали согласно уравнению 2.1:

$$P_H = 2,088 \cdot V_H, \quad (2.1)$$

где V_H (мл·см⁻²·сут⁻¹) – скорость изменения объема выделяющегося водорода, нормированного на площадь образца, в процессе коррозии образца (2,088 – поправочный коэффициент, учитывающий плотность магния, количество дней в году и молярный объем).

Скорость коррозии, установленную гравиметрическим методом (P_w), рассчитывали по уравнению 2.2:

$$P_w = 2,1 \cdot \Delta W, \quad (2.2)$$

где ΔW ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сут}^{-1}$) – скорость потери удельной массы образца в процессе коррозии (2,1 – поправочный коэффициент, учитывающий плотность магния и количество дней в году).

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных покрытий и слоя продуктов коррозии, сформированного на поверхности сплава после 7 сут выдержки в хлоридсодержащей среде, проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при комнатной температуре. Измерения проводились в диапазоне $2\theta = 4^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Значения напряжения и тока генератора составляли 40 кВ и 40 мА соответственно.

Фазовый состав образцов с защитными покрытиями был дополнительно изучен методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения (grazing incidence X-ray diffractometry, GIXRD). Метод был реализован с помощью RIGAKU SmartLab 9 кВт (Rigaku Corporation, Токио, Япония) при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Угол падения луча составлял $0,1^\circ$, а напряжение и ток генератора – 45 кВ и 200 мА соответственно.

Для характеристики порошковых образцов использовали рентгеновский дифрактометр STOE STADI P (STOE & Cie GmbH, Германия) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением при комнатной температуре. Измерения проводили в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом $0,02^\circ$.

Фазовый состав защитного слоя был исследован путем сканирования поверхности покрытия с использованием микрорентгеновской дифракции (μXRD) в геометрии отражения с применением синхротронного излучения (Курчатовский комплекс синхротронных и нейтронных исследований, «КИСИ-Курчатов», станция «Микрофокус», Россия). Дифракционные картины получали с области образца размером 500×500 мкм с разрешением 17×17 точек. Размер пучка 30×8 мкм использовался для учета площади, связанной с наклоном образца на 15° , используемым для получения дифракционных картин. Время получения спектра на одну точку составляло 60 с. Все измерения проводили при комнатной температуре. Полученные данные обрабатывались с помощью программного обеспечения PyMca v.5.9.4 и Dioptas v.0.6.1.

2.3.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) применялась для анализа химического состава сформированных покрытий и оксидных пленок на поверхности сплава. Измерения проводили на спектрометре Specs. Для получения РФЭС-спектров использовали AlK_{α} -излучение без монохроматизации. Шаг сканирования по энергии составлял 1,0 эВ (при получении обзорных спектров), 0,1 эВ (для спектров высокого разрешения). Калибровку шкалы энергий проводили по пику С (1s) углеводородов ($E_b = 285,0$ эВ). При разложении полос на компоненты учитывали характерную полуширину отдельных линий (1,8–1,9 эВ для С (1s) и О (1s)). Также поверхности образцов подвергались травлению путем распыления ионов Ar^+ в течение 3 мин при энергии 5 кэВ для удаления поверхностных загрязнений и последующего изучения состава покрытия. Толщина слоя после травления уменьшилась на 3–5 нм.

2.3.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Для анализа химического состава сформированных покрытий и слоя продуктов коррозии была также использована спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Спектры комбинационного рассеяния исследуемых образцов и их оптические изображения получены с помощью конфокального рамановского спектрометра Alpha 500 (WITec, Германия) и программного обеспечения WITec Control/Project Plus 2.1.

Спектры рамановского рассеяния сформированных оксидных пленок были записаны в области 0–3500 cm^{-1} с использованием возбуждающего лазерного излучения с длиной волны 532 нм при мощности 20 мВт.

Спектры комбинационного рассеяния сформированных антикоррозионных слоев записаны в диапазоне от 100 cm^{-1} до 1400 cm^{-1} с использованием лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для анализа взят более узкий диапазон с 200 до 1300 cm^{-1} . Изображения образца получали с помощью объектива со 100-кратным увеличением (Zeiss EC «Epiplan» DIC, Германия). Для изучения распределения вещества в поверхностной части слоя 2500 спектров КР были сняты с площади 25×25 мкм (50×50 спектров). Время интегрирования для получения каждого спектра комбинационного рассеяния составляло 1 с. Вычитание фона и коррекцию базовой линии для полученных спектров выполняли с использованием программного обеспечения Origin. Карты распределения СДГ и бензотриазола по поверхности образцов были построены при

анализе спектров в диапазоне волновых чисел, соответствующем характеристическому для устанавливаемого вещества пику.

2.3.6 Традиционные электрохимические методы

Коррозионное поведение образцов магниевого сплава как с покрытиями, так и без них в хлоридсодержащей среде исследовали методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и потенциодинамической поляризации (ПДП) с использованием оборудования Versastat MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 3,5% растворе NaCl, 0,9% растворе NaCl, 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата, гликолята или глюконата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М. Площадь контакта поверхности магниевого образца с электролитом составляла 1 см². В качестве противоиэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода 0,197 В). Перед снятием первого ЭИС-спектра и проведением ПДП образцы выдерживали в растворе 15 мин до стабилизации потенциала рабочего электрода. Частотный диапазон для ЭИС-спектров изменялся от 100 кГц до 100 мГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Эксперимент продолжался от 24 ч до 7 сут.

Измерения методом ПДП проводились при скорости 1 мВ/с в диапазоне от –0,25 до 0,7 В относительно потенциала разомкнутой цепи. Потенциал коррозии (E_C), плотность тока коррозии (I_C) и углы наклона анодного (β_a) и катодного (β_c) участков поляризационной кривой рассчитывали с использованием алгоритма Левенберга–Маркварда (LEV), моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера–Фольмера (уравнение 2.3). Данный подход целесообразен для установления электрохимических параметров металлов с поверхностным оксидным слоем, в частности магния и его сплавов [23,54]. Используемый для моделирования диапазон потенциалов составлял от –0,15 В до +0,15 В в зависимости от E_C . Поскольку экстраполяция анодной поляризационной кривой не всегда рекомендуется для описания коррозионного поведения магниевых сплавов, особенно при нанесении ПЭО-покрытий, I_C также определяли в точке пересечения экстраполированного участка катодной поляризационной кривой с прямой горизонтальной линией, проведенной через E_C [119–121].

$$I = I_C \cdot (10^{(E-E_C)/\beta_a} - 10^{-(E-E_C)/\beta_c}). \quad (2.3)$$

Для расчета поляризационного сопротивления (R_p) было использовано уравнение 2.4. Для определения данного параметра был проведен отдельный эксперимент методом линейного поляризационного сопротивления [122,123]. Образцы были поляризованы от ($E_C - 0,02$) В до ($E_C + 0,02$) В со скоростью развертки $0,167 \text{ мВ с}^{-1}$.

$$R_p = \Delta E / \Delta I. \quad (2.4)$$

На основе установленных значений плотности тока коррозии образца в 0,9% растворе NaCl с ингибитором коррозии (I_C^{inh}) и без него (I_C^0) была рассчитана эффективность действия ингибитора (ЭИ) согласно уравнению 2.5.

$$\text{ЭИ} = ((I_C^0 - I_C^{\text{inh}}) / I_C^0) \cdot 100 \%. \quad (2.5)$$

2.3.7 Локальные электрохимические методы

Методами сканирующего вибрирующего зонда (SVET) и сканирующего ионоселективного электрода (SIET) с помощью системы SVET/SIET (Applicable Electronics, США) было исследовано электрохимическое поведение сплава магния в 0,05 М растворе NaCl с добавлением и без добавления фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М. Также были исследованы свойства самозалечивания для образцов магниевых сплавов с различными типами покрытий. Для проведения локальных измерений участок исследуемого образца изолировали пчелиным воском, для исследования свойств самозалечивания были дополнительно искусственно созданы 2 точечных дефекта, выполненных на станке с ЧПУ, оснащенном сверлом с диаметром 300 мкм (Pi Di Precision, Китай). Площадь контакта образца с электролитом после изоляции составляла около 1 мм^2 .

Измерения методом SVET выполняли с использованием платиново-иридиевого вибрирующего зонда с диаметром сферического наконечника, покрытого платиновой чернью, 10 мкм. Платинизация SVET-зонда была проведена по методике [124]. Зонд SVET располагался на расстоянии $100 \pm 5 \text{ мкм}$. Вибрация SVET-зонда над поверхностью исследуемой области осуществлялась с частотой 320 Гц (направление оси Z) и 120 Гц (направление оси X). Амплитуда вибрации была установлена на уровне 20 мкм.

Для локальных SIET-измерений использовался сканирующий протонселективный микроэлектрод, расположенный на расстоянии $55 \pm 5 \text{ мкм}$ над поверхностью образца. Колонка с ионоселективной мембраной (чувствительной к изменению концентрации H^+ [124]) имела длину 50–60 мкм. SIET-микроэлектрод калибровали в растворе NaCl с

фиксированным значением pH (6, 8, 10) согласно уравнению Нернста. Угол наклона нернстовской зависимости был равен $58,0 \pm 0,6 \text{ мВ} \cdot \text{pH}^{-1}$. Для управления экспериментом использовалось программное обеспечение LV-4 (ScienceWares, США).

При квазиодновременных испытаниях SVET-электрод был смещен на 50 мкм по оси X, 25 мкм по оси Y и 60 мкм по оси Z относительно SIET-электрода. Такое расположение было реализовано для обеспечения корректного измерения концентрации методом SIET (для устранения возможного перемешивания раствора и выхода из строя ионоселективного электрода из-за вибрации SVET-зонда). Перед началом каждого эксперимента SIET-микроэлектрод обновляли во избежание загрязнения кончика капиллярного электрода продуктами коррозии.

Весь эксперимент по изучению локального коррозионного поведения материала длился 24 ч, каждое сканирование поверхности включало область из 41×41 точек.

2.3.8 Анализ кинетики высвобождения ингибитора (олеата натрия) из покрытия

Концентрацию олеата натрия, высвобождаемого в течение 1 сут воздействия коррозионной среды на образец, определяли с помощью спектрофотометра UV2600 (Shimadzu, Япония) при длине волны 232 нм, где наблюдается максимальное оптическое поглощение, характерное для олеата натрия. Были приготовлены стандартные растворы (с концентрацией ингибитора 13,2; 26,0; 52,0; 79,0; 105,0 и 132,0 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и измерена их оптическая плотность для определения концентрации высвобождаемого олеата натрия в исследуемых растворах. Спектр каждого раствора регистрировали в диапазоне 200–800 нм. На основе полученных результатов был построен калибровочный график.

Для анализа кинетики выхода ингибитора из состава защитного слоя пять образцов (размером $15 \times 20 \times 1,5 \text{ мм}$) с олеатсодержащими покрытиями (общая площадь поверхности составляла $35,25 \text{ см}^2$) помещали в 50 мл 0,9% раствора NaCl при постоянном перемешивании. 3 мл исследуемого раствора отбирали в кварцевую кювету через 5, 10, 30, 60, 90 мин, 2 ч, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 и 24 ч экспозиции, после чего измеряли оптическую плотность. После измерения исследуемый раствор возвращали в стакан.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ НА КОРРОЗИОННУЮ ДЕГРАДАЦИЮ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ MA8 И Mg–0,8Ca

3.1 Коррозионное поведение магниевых сплавов в физиологическом растворе

3.1.1 Изучение коррозионного процесса на примере сплава MA8

На Рисунках 3.1, 3.2 представлены фотографии, отражающие протекание процесса деградации поверхности образцов до и после 7 сут выдержки в исследуемых средах с разной концентрацией (0,05 М и 0,1 М) ингибитора коррозии: фумарата натрия, гликолята натрия, глюконата натрия. Показано, что процесс коррозии в 0,9% растворе NaCl (Рисунки 3.1а, 3.2а) протекает неравномерно по всей площади образца. Основные зоны повреждений после выдержки находятся по краям образцов.

После выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением фумарата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М (Рисунки 3.1б, 3.1б) на образцах не наблюдалось значительных участков, подвергнутых интенсивному процессу коррозии. При концентрации в хлоридсодержащей среде 0,05 М фумарата натрия на поверхности образцов отмечены питтинговые зоны (белые точки) с незначительным уровнем коррозионной деградации (Рисунок 3.1б). При концентрации 0,1 М фумарата натрия на поверхности образуется сплошная пленка без видимых участков коррозионной деструкции (Рисунок 3.2б).

Добавка 0,05 М гликолята натрия в коррозионную среду (Рисунки 3.1в, 3.2в) уменьшила интенсивность воздействия раствора NaCl на поверхность магниевого сплава: снизилось количество и сократилась площадь зон сплава, подвергнутых растворению. Увеличение концентрации гликолята натрия в растворе с 0,05 М до 0,1 М привело к формированию более однородного слоя продуктов коррозии.

Наличие глюконат-ионов в коррозионной среде незначительно изменяет коррозионное поведение сплава. На поверхности наблюдаются непокрытые участки с очагами коррозии. При меньшей концентрации ингибитора (0,05 М) формируется более равномерная поверхностная пленка, снижающая негативное влияние хлоридов на процесс деградации материала (Рисунки 3.1г, 3.2г).

На Рисунке 3.3 отражена зависимость изменения объема водорода, выделившегося

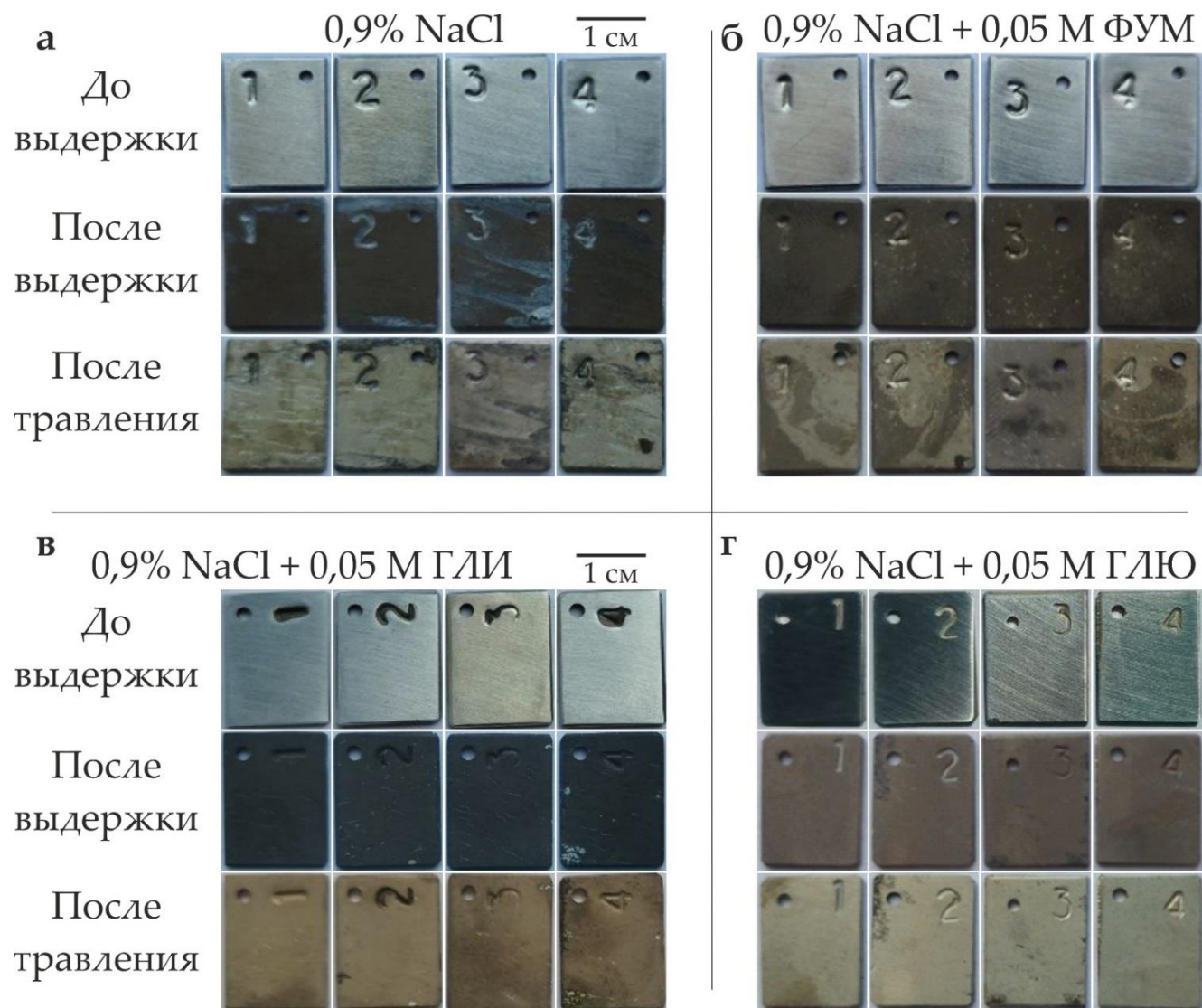


Рисунок 3.1 – Фотографии образцов до (верхняя панель) и после (средняя панель) 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (а) и с ингибитором в концентрации 0,05 М: фумаратом натрия (б), гликолятом натрия (в), глюконатом натрия (г), а также после травления с целью удаления продуктов коррозии (нижняя панель)

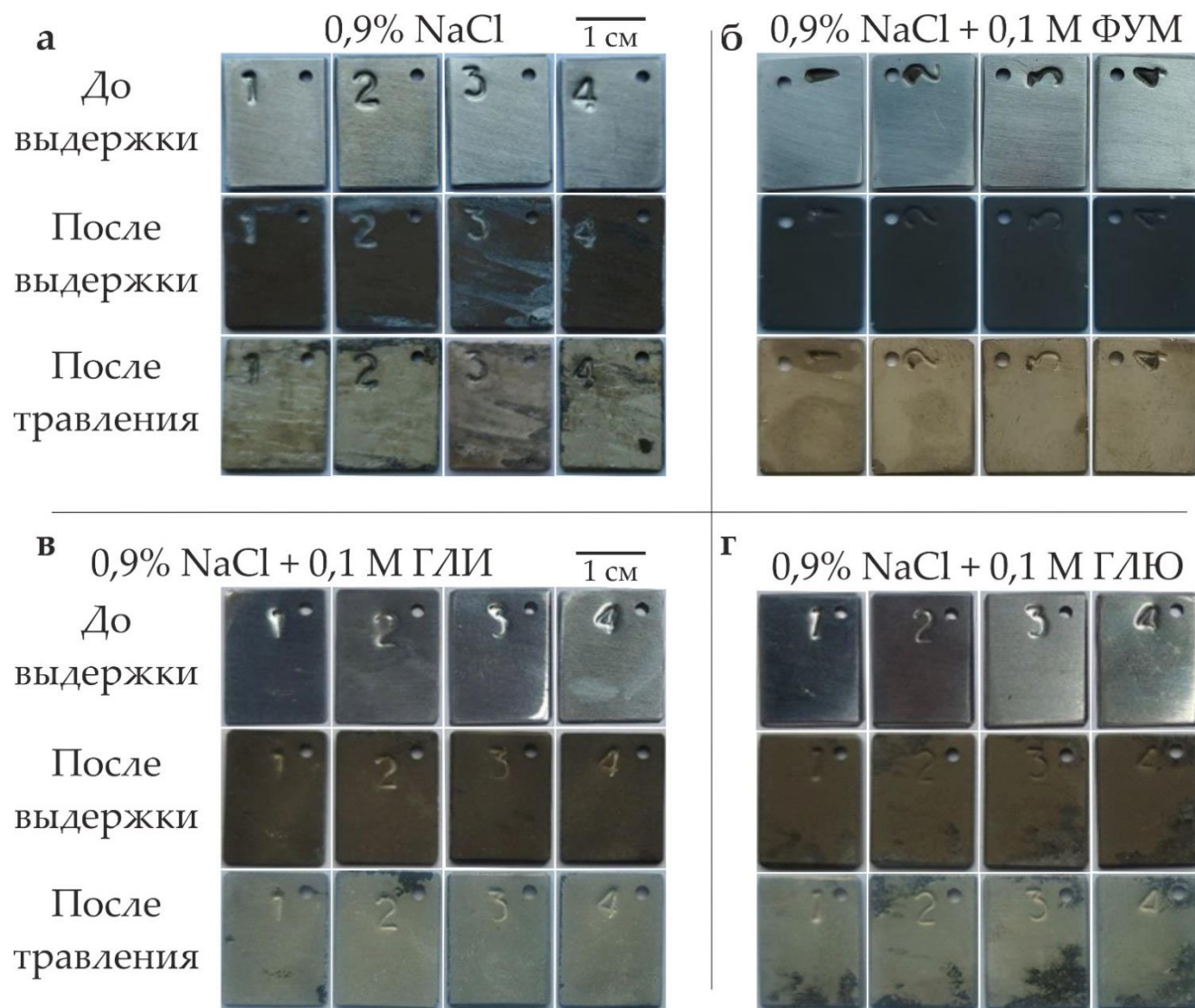


Рисунок 3.2 – Фотографии образцов до (верхняя панель) и после (средняя панель) 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (а) и с ингибитором в концентрации 0,1 М: фумаратом натрия (б), гликолятом натрия (в), глюконатом натрия (г), а также после травления с целью удаления продуктов коррозии (нижняя панель)

в процессе 7 сут выдержки образцов сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl и в том же растворе с добавлением ингибиторов, а также значения скорости коррозии, измеренной гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами.

Для образцов в 0,9% растворе NaCl наблюдается равномерное выделение водорода в течение всего времени эксперимента, что говорит об отсутствии факторов, замедляющих процесс коррозии (Рисунок 3.3а).

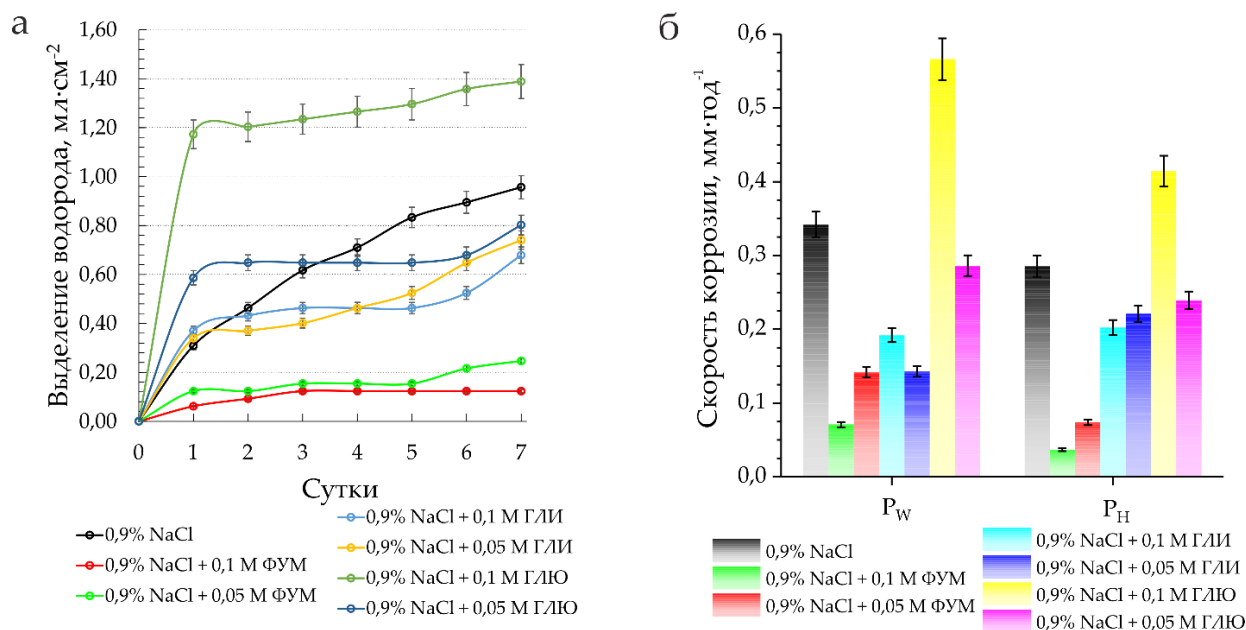


Рисунок 3.3 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца, в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением ингибиторов (фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия) в концентрациях 0,05 и 0,1 М (а). Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут выдержки образцов в агрессивном растворе (б)

При добавлении в раствор глюконата натрия в концентрациях 0,05 М и 0,1 М водород выделяется в основном в течение первых суток. Далее наблюдается незначительный прирост H_2 по объему, связанный с формированием слоя продуктов коррозии. Для сплава магния в растворе с добавлением гликолята натрия в тех же концентрациях основной процесс коррозии также происходит в первые сутки выдержки. На четвертые-пятые сутки интенсивность коррозии увеличивается. Для образца, находящегося в 0,9% растворе NaCl с фумаратом натрия в тех же концентрациях, отмечается незначительное выделение водорода в течение первых трех суток выдержки, далее процесс замедляется. Данный ингибитор по сравнению с остальными используемыми проявляет самое эффективное антикоррозионное действие. При

повышении концентрации его в растворе до 0,1 М интенсивность коррозионной деградации материала снижается.

Скорость коррозии сплава, измеренная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами (Рисунок 3.3б), с добавлением в раствор фумарата натрия в концентрации 0,1 М значительно снижается в сравнении со скоростью в растворе хлорида натрия без ингибитора: $P_W = 0,07 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,04 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$ против $P_W = 0,34 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,29 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$. Коррозия сплава магния в среде, содержащей фумарат натрия в концентрации 0,05 М, также снижается за счет положительного действия ингибитора ($P_W = 0,14 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$; $P_H = 0,07 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$), но в меньшей степени.

Скорость деградации сплава магния уменьшается и при добавлении гликолята натрия в различной концентрации (0,05 М: $P_W = 0,14 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,22 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$; 0,1 М: $P_W = 0,19 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,20 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$).

Концентрация глюконата натрия 0,05 М способствует снижению скорости деградации сплава магния ($P_W = 0,29 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$; $P_H = 0,24 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$) по сравнению с коррозией в растворе без ингибитора. При добавлении его в концентрации 0,1 М наблюдаются высокие значения скорости коррозии ($P_W = 0,57 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,41 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$), но основное выделение водорода происходит в первые сутки выдержки материала (Рисунок 3.3а), после которых идет существенное снижение значений данного параметра за счет формирования слоя продуктов коррозии. Поэтому при более длительных испытаниях образцов в растворе с глюконатом натрия значение скорости коррозионной деградации может быть меньше, чем при выдержке образцов в среде, не содержащей ингибитора.

Согласно значениям скорости коррозии, установленной двумя методами, данные ингибиторы можно расположить в следующем ряду в порядке уменьшения эффективности их действия: фумарат натрия → гликолят натрия → глюконат натрия. Полученные результаты указывают на возможность использования этих ингибиторов для сплавов магния с целью снижения интенсивности разрушающего действия среды.

3.1.2 Микроструктура и состав формируемого слоя продуктов коррозии

СЭМ–ЭДС анализ

Для демонстрации способности исследуемых ингибиторов (фумарата натрия, глюконата натрия и гликолята натрия) в разной концентрации к подавлению процесса деградации сплава в коррозионно-активной среде на Рисунках 3.4–3.7 представлены

СЭМ-изображения и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава магния МА8 до и после его выдержки разной продолжительности в коррозионно-активной среде.

Рисунок 3.4а представляет СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава до выдержки в коррозионно-активной среде. Для данного образца кроме магния зафиксировано распределение кислорода по поверхности сплава за счет формирования естественной оксидно/гидроксидной пленки. После 7 сут выдержки образца магниевого сплава в 0,9% растворе NaCl без ингибиторов коррозии отмечается существенное изменение морфологии поверхности (Рисунок 3.4б). Образуются продукты коррозии, включающие Mg и O. Хлоридсодержащие соединения в результате ЭДС-анализа не установлены из-за высокой растворимости (например, растворимость хлорида магния в воде составляет 546 г/л при 20 °C), поскольку данные вещества уходят из зоны реакции в процессе коррозионного разрушения.

Участки коррозионного разрушения увеличиваются с возрастанием времени воздействия агрессивной среды на образец сплава магния (Рисунок 3.4в): агрессивная среда проникает через естественную оксидно/гидроксидную пленку, и формируется неоднородный и рыхлый слой продуктов коррозии толщиной 5–10 мкм. Увеличение толщины поверхностной пленки наблюдается на пятый день выдержки, когда происходит формирование зон коррозионного разрушения, свидетельствующее о высокой интенсивности деградации магниевого сплава в данной среде.

Добавление фумарата натрия в качестве ингибитора коррозии значительно снижает уровень деструкции сплава. Установлено значительно меньшее количество продуктов коррозии на поверхности образца (Рисунок 3.5б) в сравнении с образцом после выдержки сплава в растворе без ингибитора (Рисунок 3.4б). Морфология поверхности сплава в результате выдержки образца в коррозионной среде изменяется незначительно (рисунки 3.5а, 3.5б). Установлено формирование питтингов, отмеченных на СЭМ-изображении (Рисунок 3.5б). Магний и кислород равномерно распределены по поверхности сплава.

В процессе выдержки сплава магния в растворе 0,9% NaCl с содержанием 0,1 М фумарата натрия не наблюдается существенного роста коррозионной пленки (Рисунок 3.5в). Формирование поверхностного слоя происходит в первый день выдержки, о чем свидетельствует ЭДС-карта распределения кислорода. В дальнейшем толщина слоя практически не изменяется, при этом образуется небольшое число питтинговых разрушений. Сформированная оксидная пленка имеет небольшую толщину – до 2 мкм.

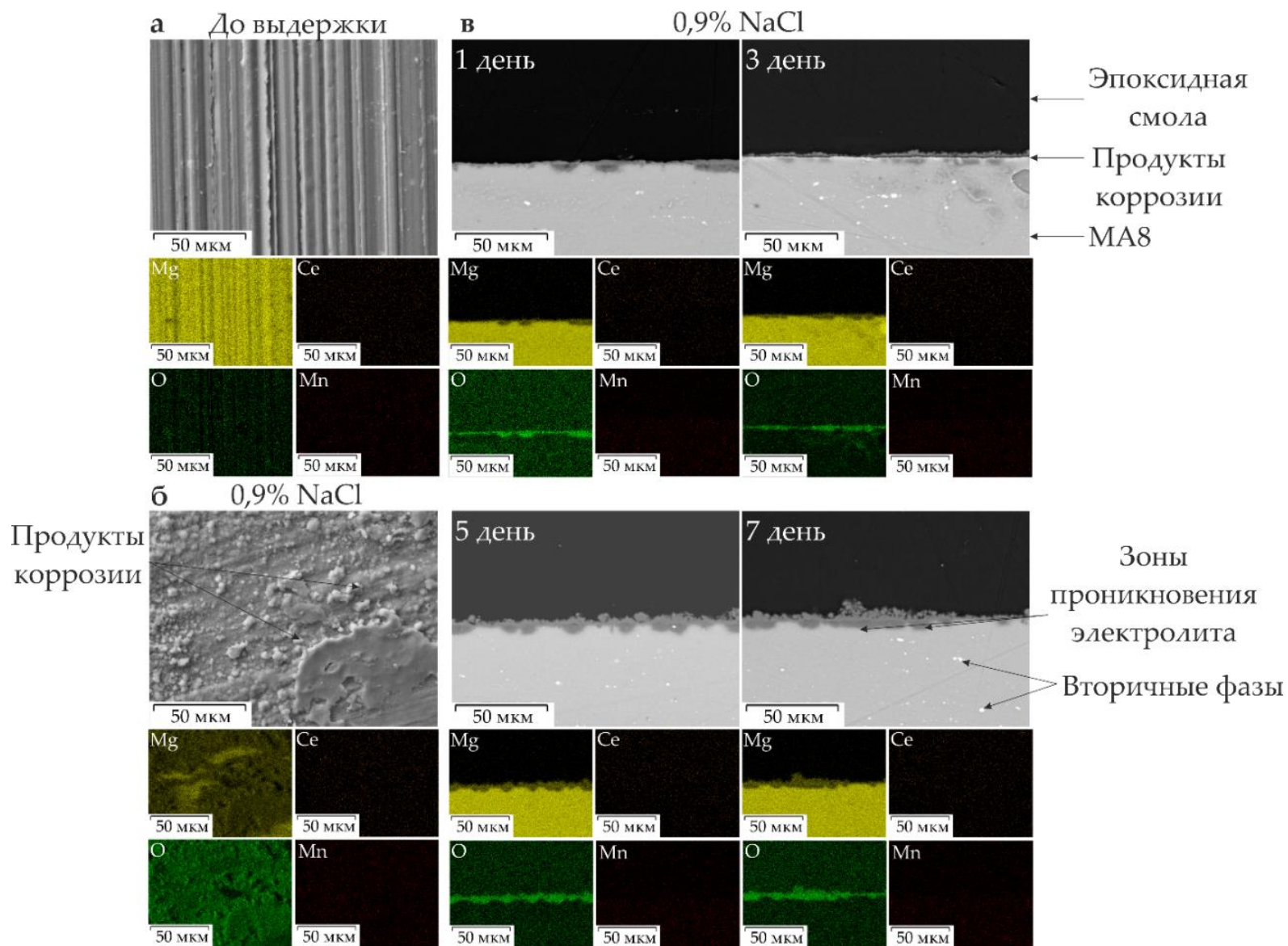


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 до (а) и после (б) 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl; СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl (в), а также ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава

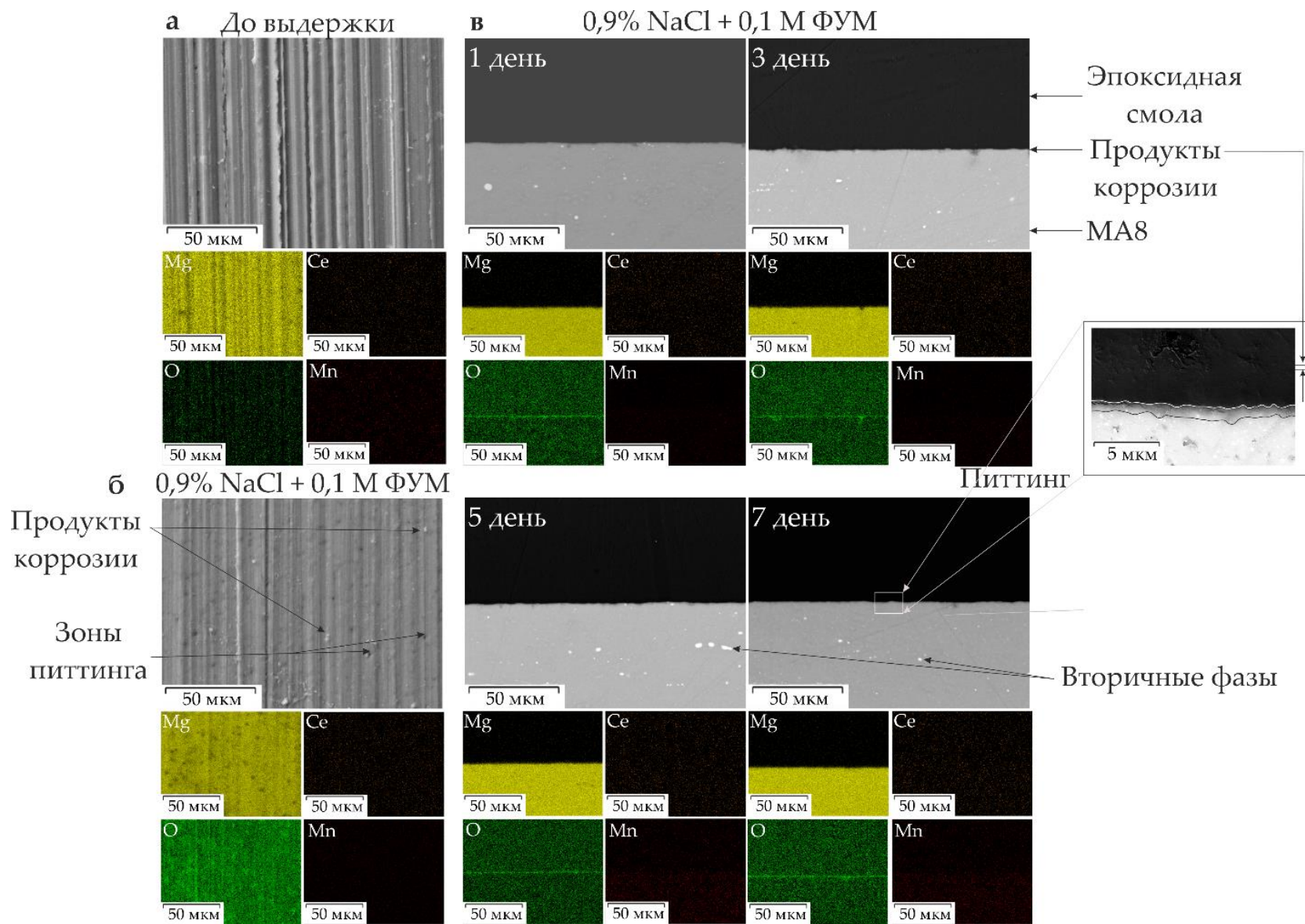


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 до (а) и после (б) 7 сут выдержки в среде 0,9% NaCl с добавлением фумарата натрия в концентрации 0,1 М; СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов в течение 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде (в), а также ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава

После выдержки образца сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия (0,1 М) на поверхности формируется микрокристаллический слой из продуктов коррозии (Рисунок 3.6б). На некоторых участках наблюдается деградация оксидной пленки (поверхность сплава оголяется), что усиливает процесс коррозии в данной области.

Изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия (0,1 М) (Рисунок 3.6в) демонстрируют коррозионную картину более интенсивного разрушения сплава по сравнению с выдержкой в растворе, содержащем фумарат натрия (Рисунок 3.5в). Основное формирование оксидного слоя происходит в первый день выдержки. В дальнейшем зона коррозионного разрушения увеличивается, что отчетливо представлено на 5-й день пребывания сплава в агрессивной среде. На этом временном промежутке происходит деградация поверхностного слоя и проникновение хлоридсодержащей среды к подложке с последующим растворением сплава. Полученный результат может быть обусловлен плохой адгезией формируемых продуктов коррозии с матрицей образца. Толщина сформированной оксидной пленки составляет 2–3 мкм.

Выдержка образца магниевого сплава МА8 в 0,9% NaCl, содержащем глюконат натрия (0,1 М), сопровождается формированием на поверхности слоя продуктов коррозии с неоднородной структурой (Рисунок 3.7б). Происходит деструкция поверхностной пленки, что приводит к появлению оголенных участков сплава. Коррозионное разрушение материала усиливается. Растрескивание слоя продуктов коррозии, возможно, объясняется внутренним механическим напряжением, которое возникает при образовании поверхностной пленки с такой структурой. Полученный результат указывает на более низкую ингибирующую способность глюконата в сравнении с фумаратом и гликолятом. Следует отметить, что у всех образцов, выдержанных в ингибиторсодержащих средах, в состав оксидного слоя входит углерод. Подобный результат может быть вызван адсорбцией органических ингибиторов, изменяющих состав, защитные свойства и кинетику образования защитного слоя.

Изображения поперечных шлифов образцов магниевого сплава МА8 после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с 0,1 М глюконата натрия (Рисунок 3.7в), демонстрируют, что основное формирование оксидного слоя (порядка 5–6 мкм) происходит в течение первых трех суток выдержки. Далее толщина слоя практически не

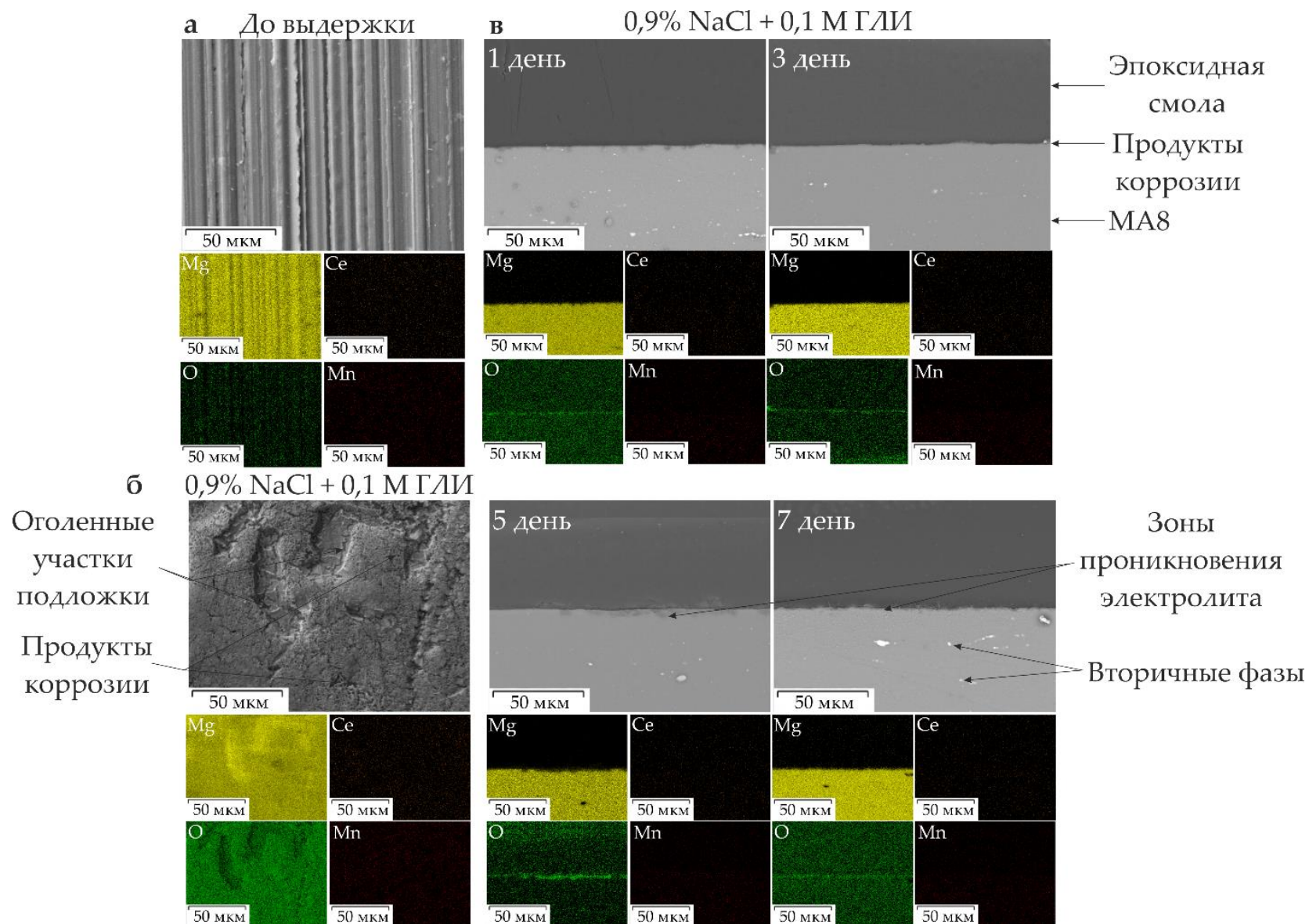


Рисунок 3.6 – СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 до (а) и после (б) 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением гликолята натрия в концентрации 0,1 М; СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде (в), а также ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава

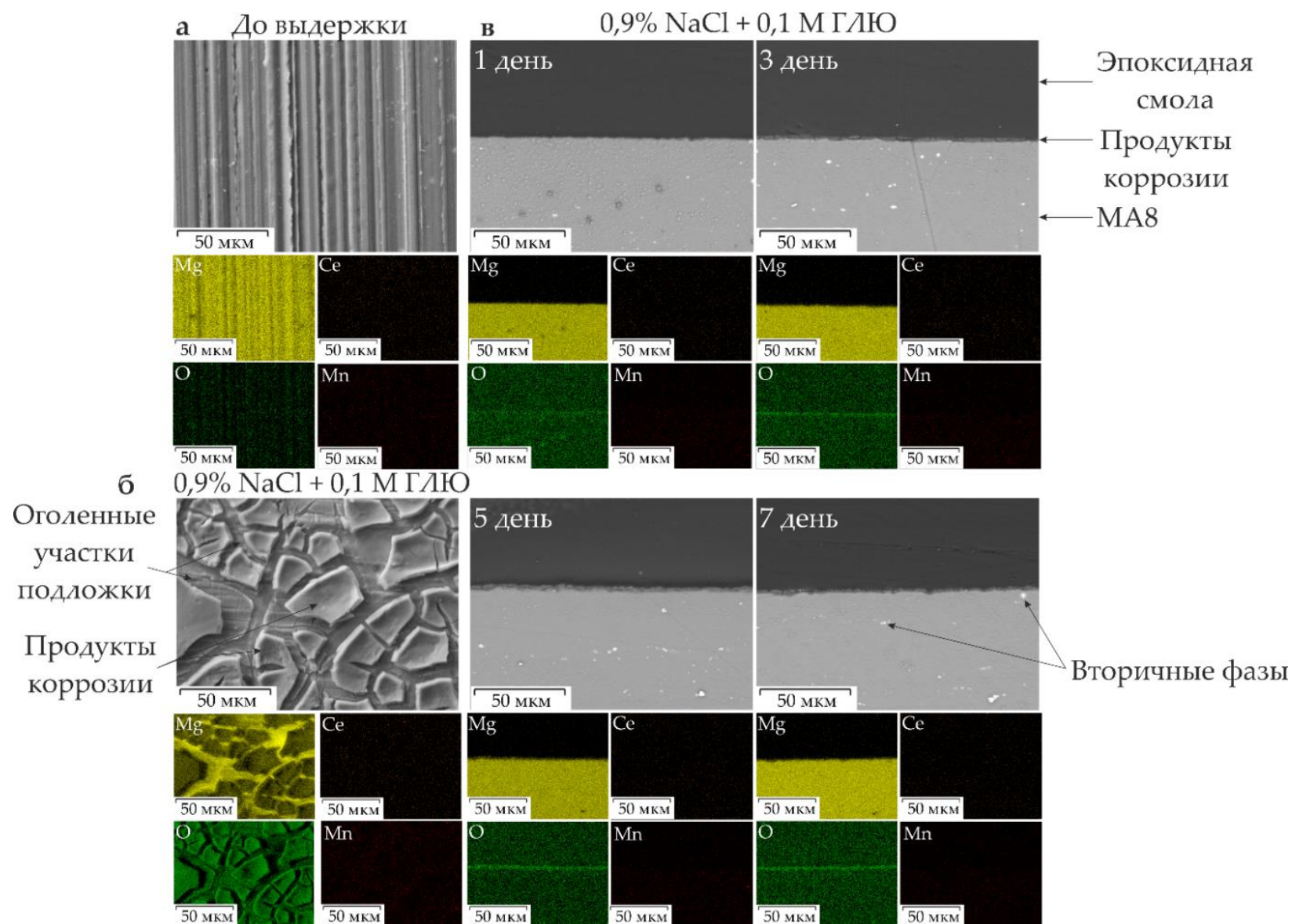


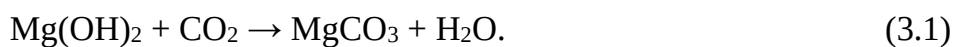
Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 до (а) и после (б) 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавлением 0,1 М глюконата натрия; СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после 1, 3, 5 и 7 сут выдержки в той же среде (в), а также ЭДС-карты распределения элементов по поверхности сплава

изменяется. Формируются участки коррозионного разрушения, которые постепенно покрываются новым слоем продуктов коррозии. Такое обновление поверхностного слоя вызывает меньшую деструкцию сплава в сравнении с коррозионным поведением материала при выдержке в растворе, не содержащем ингибитора (Рисунок 3.4 б, в).

Таким образом, проведенные методами СЭМ- и ЭДС-анализа тесты в растворе хлорида натрия показали положительное влияние ингибиторов коррозии на интенсивность деградации материала. Наилучшие ингибирующие свойства продемонстрировал фумарат натрия.

Рентгенофазовый анализ

В результате рентгенофазового анализа сформированных поверхностных слоев магниевых сплавов (Рисунок 3.8а), и порошков ингибиторов (Рисунок 3.8б) на поверхности всех образцов после 7 сут выдержки в агрессивной среде установлено наличие магния как основного компонента сплава. Также присутствует оксид магния (периклаз) и гидроксид магния. Для образцов, выдержанных в 0,9% растворе NaCl с добавлением ингибиторов, исчезает часть пиков, отнесенных к гидроксиду магния (пики при 18°, 52° и 58°). На поверхности этих образцов формируется новая фаза (пики при 12°, 21° и 24°). Данные пики соответствуют фазе 3-водного карбоната магния (несквегонита). Наличие фазы карбоната магния может быть обусловлено кинетикой формирования оксидно/гидроксидной пленки. В присутствии ингибитора скорость образования данного слоя снижается ввиду сорбции органических веществ на поверхности сплава. При медленном формировании более плотного слоя продуктов коррозии скорость деградации материала также снижается (с повышением pH раствора снижается скорость реакции растворения магния). При контакте агрессивной среды с воздухом происходит сорбция CO₂ в растворе. В результате данного процесса формирование слоя продуктов коррозии осуществляется по иному механизму – происходит взаимодействие гидроксида магния с растворенным оксидом углерода (IV) с последующим образованием карбоната магния по уравнению 3.1.



Наличие данного соединения в составе продуктов коррозии на поверхности магния подтверждено в работах [125,126]. Отсутствие пиков MgCO₃·3H₂O в составе поверхностного слоя для образцов магниевых сплавов после выдержки в среде, не

содержащей ингибиторов, обусловлено интенсивным формированием гидроксида магния и быстрым защелачиванием раствора, в результате чего формирование карбоната магния не происходит. Следует отметить, что фазовый состав используемых ингибиторов полностью подтверждается полученными дифрактограммами (Рисунок 3.8б).

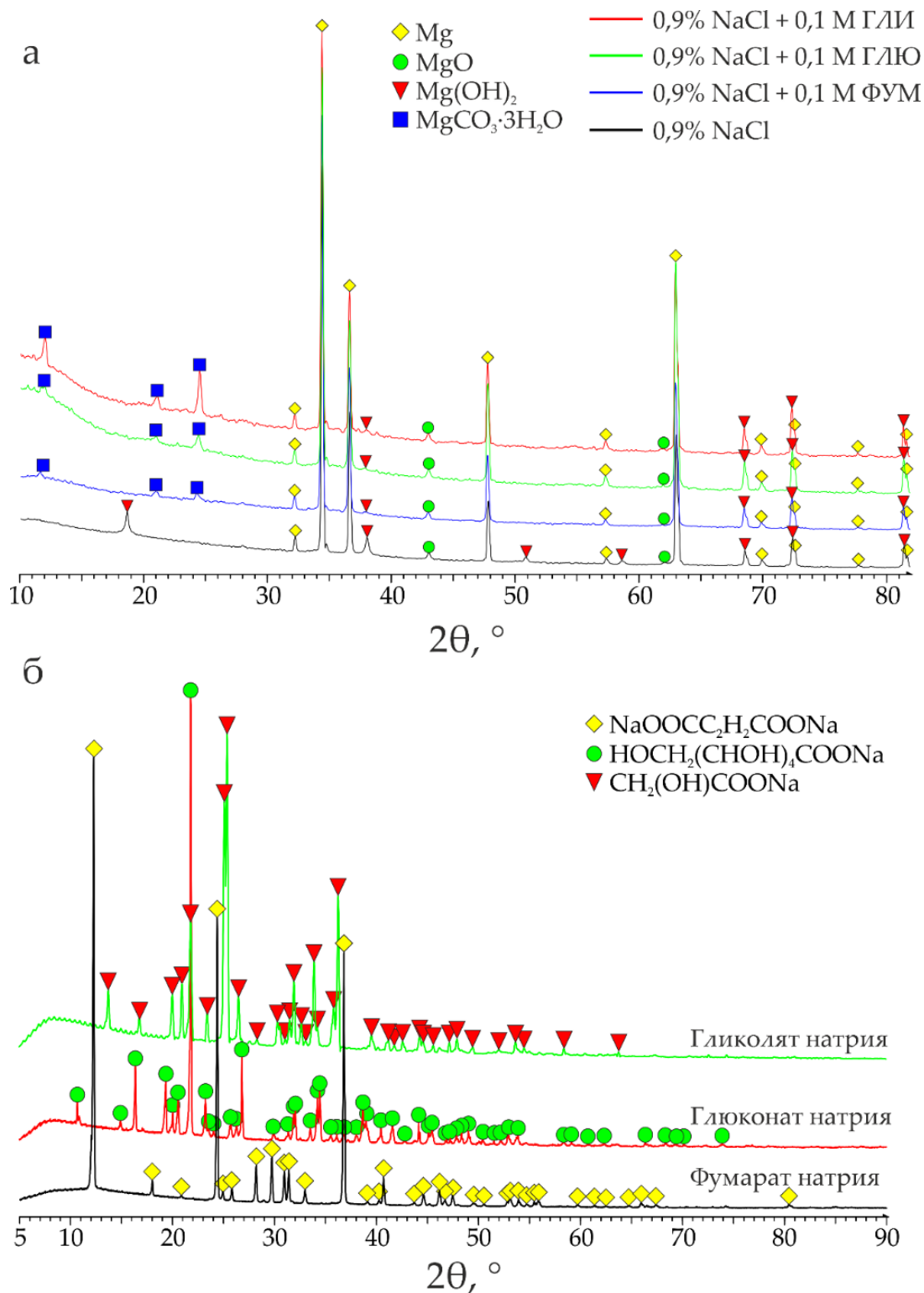


Рисунок 3.8 – РФА образцов магниевого сплава МА8 после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М (а). РФА исходных порошков данных ингибиторов коррозии (б)

РФЭС-анализ

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены обзорные спектры и спектры высокого разрешения после 7 сут выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (Рисунок 3.9а), с добавлением фумарата натрия (Рисунок 3.9б), гликолята натрия (Рисунок 3.10а) и глюконата натрия (Рисунок 3.10б). Анализ данных спектров позволил рассчитать относительное содержание (в ат.%) элементов в исследуемом поверхностном слое (Таблица 3.1).

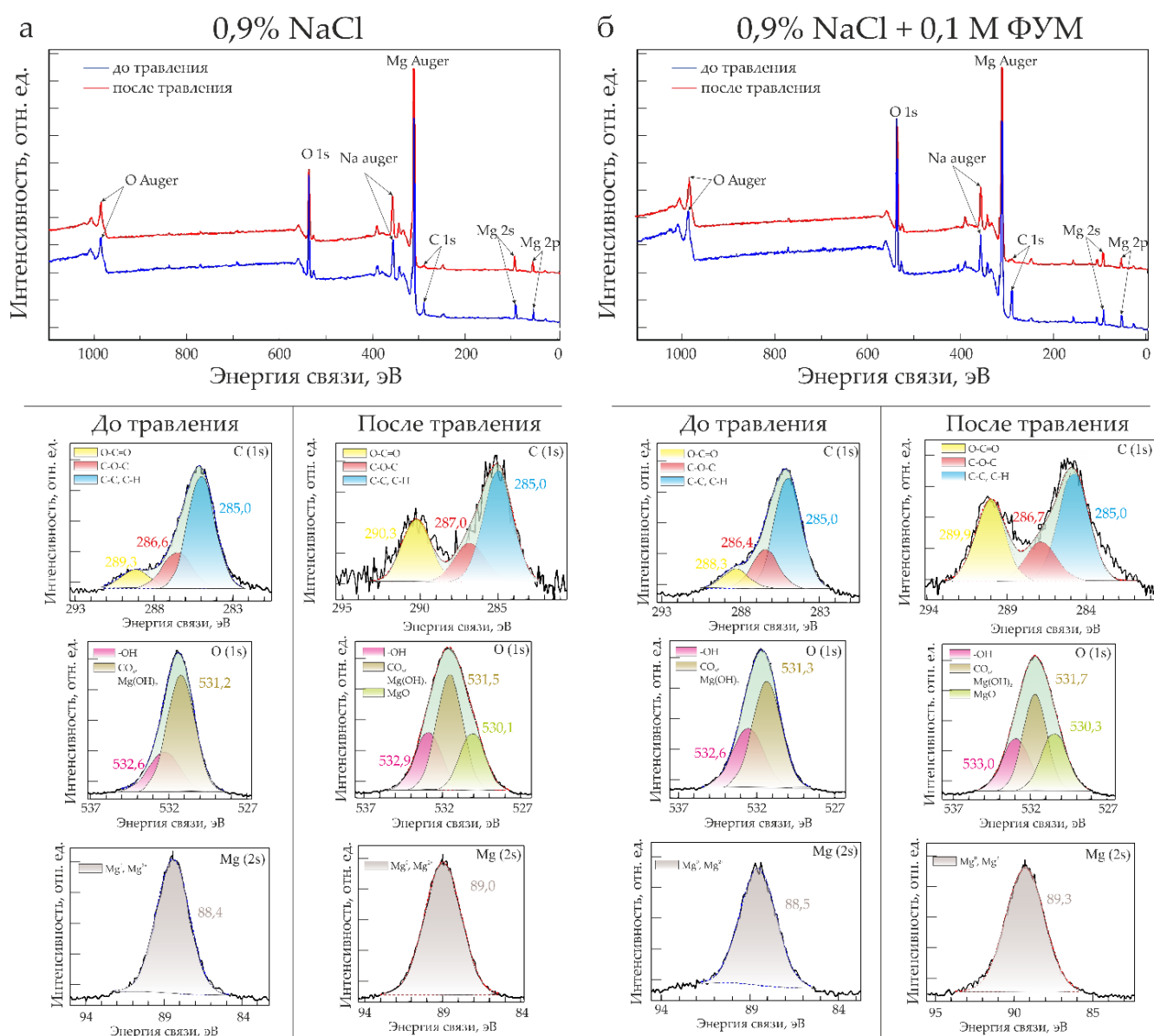


Рисунок 3.9 – Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C (1s), O (1s), Mg (2s) для образца сплава МА8 после 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (а) и с добавлением 0,1 М фумарата натрия (б)

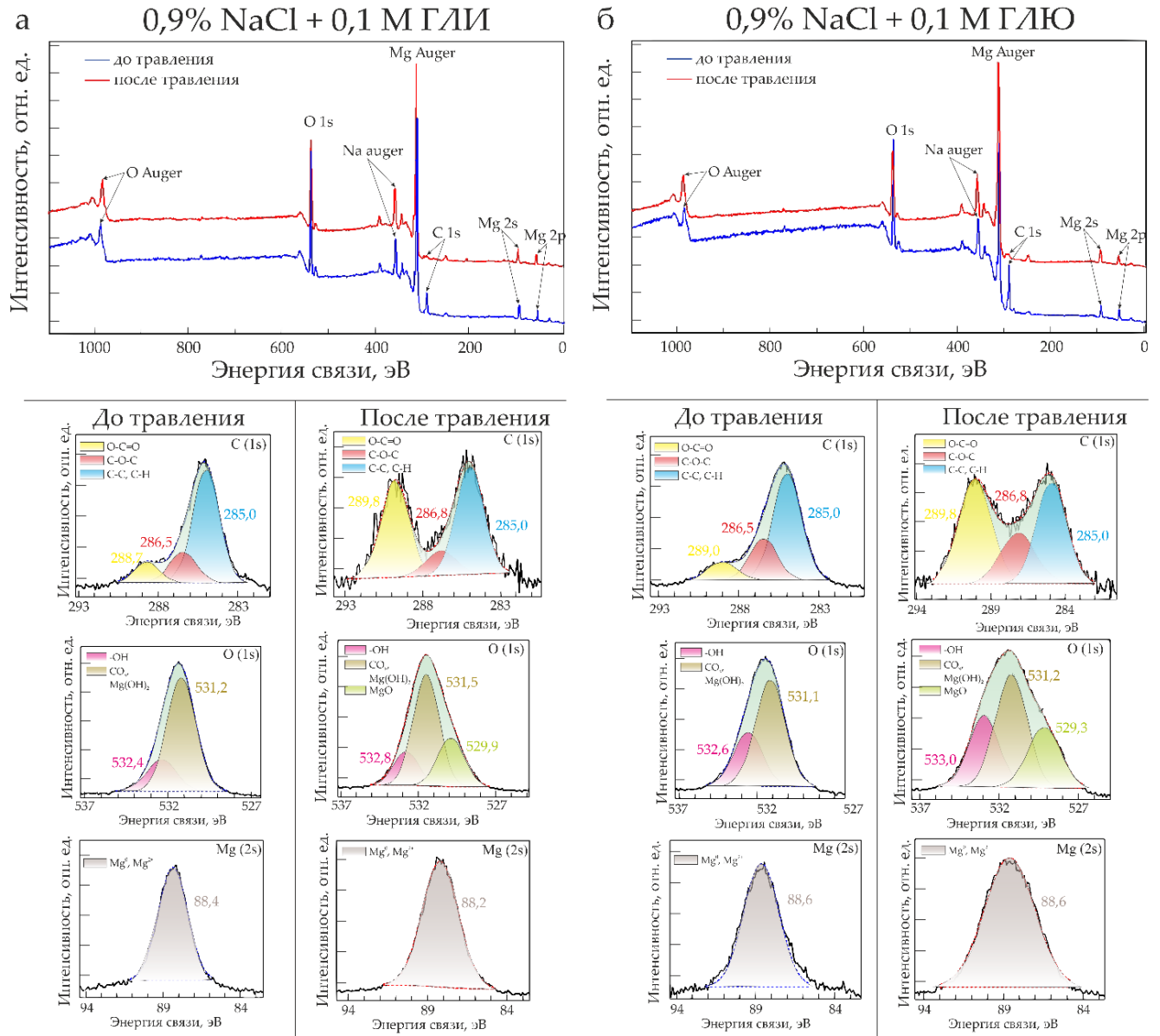


Рисунок 3.10 – Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C (1s), O (1s), Mg (2s) для образца после 7 сут выдержки в 0,9% NaCl с добавлением 0,1 М гликолята натрия (а) и 0,1 М глюконата натрия (б)

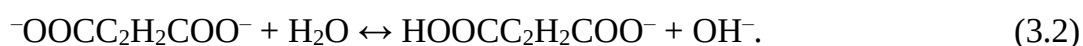
Таблица 3.1 – Энергия связи электронов (эВ) и химический состав (ат.% в скобках) сформированных оксидных пленок, установленные при РФЭС-анализе (верхняя строка – до травления, нижняя – после)

Элемент	Состояние	0,9% NaCl	0,9% NaCl + 0,1 М ФУМ	0,9% NaCl + 0,1 М ГЛИ	0,9% NaCl + 0,1 М ГЛЮ
O (1s)	–OH	532,6 (13,4) 532,9 (13,3)	532,6 (21,5) 533,0 (14,8)	532,4 (12,2) 532,8 (10,5)	532,6 (12,8) 533,0 (14,8)
	CO _x , Mg(OH) ₂	531,2 (40,5) 531,5 (27,9)	531,3 (23,1) 531,7 (30,4)	531,2 (40,5) 531,5 (34,6)	531,1 (26,0) 531,2 (24,4)
	MgO	– 530,1 (13,9)	– 530,3 (14,5)	– 529,9 (16,0)	– 529,3 (13,8)
C (1s)	O–C=O	289,3 (2,2) 290,3 (2,0)	288,3 (5,3) 289,9 (3,4)	288,7 (3,8) 289,8 (2,9)	289,0 (4,6) 290,2 (4,0)
	C–O–C	286,6 (4,1) 287,0 (1,2)	286,4 (8,7) 286,7 (2,6)	286,5 (5,4) 286,8 (0,8)	286,5 (10,0) 287,3 (2,2)
	C–C, C–H	285,0 (11,2) 285,0 (4,9)	285,0 (19,3) 285,0 (4,3)	285,0 (17,3) 285,0 (2,8)	285,0 (27,1) 285,0 (3,6)
Mg (2s)	Mg ²⁺ , Mg ⁰ , Mg(OH) ₂ / MgO	88,4 (28,6) 89,0 (36,8)	88,5 (22,1) 89,3 (30,0)	88,4 (20,8) 88,2 (32,4)	88,6 (19,5) 88,6 (37,2)

Анализируя РФЭС-данные, отражающие содержание и химическое состояние элементов в поверхностной пленке (Таблица 3.1), можно отметить близкие концентрации на поверхности после травления алифатического углерода (4,9 % в растворе NaCl без ингибитора; 4,3 % для NaCl с ФУМ; 2,8 % для NaCl с ГЛИ; 3,6 % для NaCl с ГЛЮ), карбоксильного углерода (2,0; 3,4; 2,9; 4,0 % соответственно) и алкоксидного углерода (1,2; 2,6; 0,8; 2,2 % соответственно). Однако до травления содержание алифатического и карбоксильного углерода для образцов, выдержанных в растворах с ингибитором, превышает его количество на поверхности образца после пребывания в среде без ингибиторов (для алифатического углерода: 11,2 % для NaCl без ингибитора; 19,3 % – с ФУМ; 17,3 % – с ГЛИ; 27,1 % – с ГЛЮ; для карбоксильного углерода: 2,2; 5,3; 3,8; 4,6 % соответственно). Эти результаты свидетельствуют о том, что ингибитор входит в состав продуктов коррозии. Ингибитор сорбируется на поверхности сплава при формировании слоя продуктов коррозии в процессе выдержки в агрессивной среде и препятствует проникновению к сплаву хлорид-ионов (за счет эффекта отталкивания, который обеспечивается, как считают авторы [127], межмолекулярными ансамблями

органических молекул ингибитора с высокой электронной плотностью), защищая материал от дальнейшего разрушения.

Содержание гидроксильных групп на поверхности образца, выдержанного в растворе NaCl с добавлением фумарата натрия (21,5 %), больше на 8,1 %, чем на поверхности образца после пребывания в среде, не содержащей ингибитора (13,4 %). Это может свидетельствовать о частичном гидролизе по фумарат-аниону на поверхности оксидной пленки (уравнение 3.2). Содержание кислорода в форме оксида магния в глубине оксидной пленки по всем образцам приблизительно одинаковое (13,9 % для поверхностного слоя, сформированного в растворе NaCl без ингибитора; 14,5 % для NaCl с ФУМ; 16,0 % для NaCl с ГЛИ; 13,8 % для NaCl с ГЛЮ).



Содержание магния до травления на поверхности образца, выдержанного в 0,9% растворе NaCl (28,6 %), значительно больше, чем на поверхности образцов, выдержанных в растворе с ингибиторами (с ФУМ – 22,1 %, с ГЛИ – 20,8 %, с ГЛЮ – 19,5 %). После травления содержание магния на образцах с фумаратом и гликолятом натрия оказалось меньше, чем на остальных. Полученные результаты обусловлены сорбцией ингибиторов на поверхности сплава при формировании оксидно/гидроксидной пленки, в результате чего концентрация магния в окисленной (Mg^{2+}) и металлической форме (Mg^0) снижается. Высокая концентрация кислорода в форме CO_x , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ для всех образцов до и после травления может быть обусловлена присутствием гидроксида магния и карбоната магния в составе поверхностного слоя, что согласуется с результатами РФА.

Спектроскопия КР

На Рисунке 3.11а показаны спектры КР, полученные с поверхности образцов после выдержки в 0,9% растворе NaCl с добавками различных ингибиторов коррозии. На спектрах зафиксированы полосы, характерные для колебаний кристаллической решетки $(\text{MgO})_{3n}$ [128]. Моде A_1 соответствуют колебания при 219, 238, 243, 392, 397, 402, 512, 572 и 581 см^{-1} . Для образца, выдержанного в растворе с добавлением 0,1 М глюконата натрия, отмечено наличие полосы при 351 см^{-1} , отнесенной к моде колебаний A_2 . Полоса при $121\text{--}143\text{ см}^{-1}$ соответствует моде колебаний B_1 в структуре MgO [128]. Следует отметить, что наличие полос при $1015\text{--}1028\text{ см}^{-1}$ для образцов, выдержанных в растворе с ингибиторами, отвечает за валентные симметричные внутриплоскостные колебания ν_1 в

молекуле MgCO_3 . Полосы, отмеченные в области $1859\text{--}1863\text{ см}^{-1}$, связаны с внешнеплоскостными деформационными колебаниями $2\nu_2$ [129].

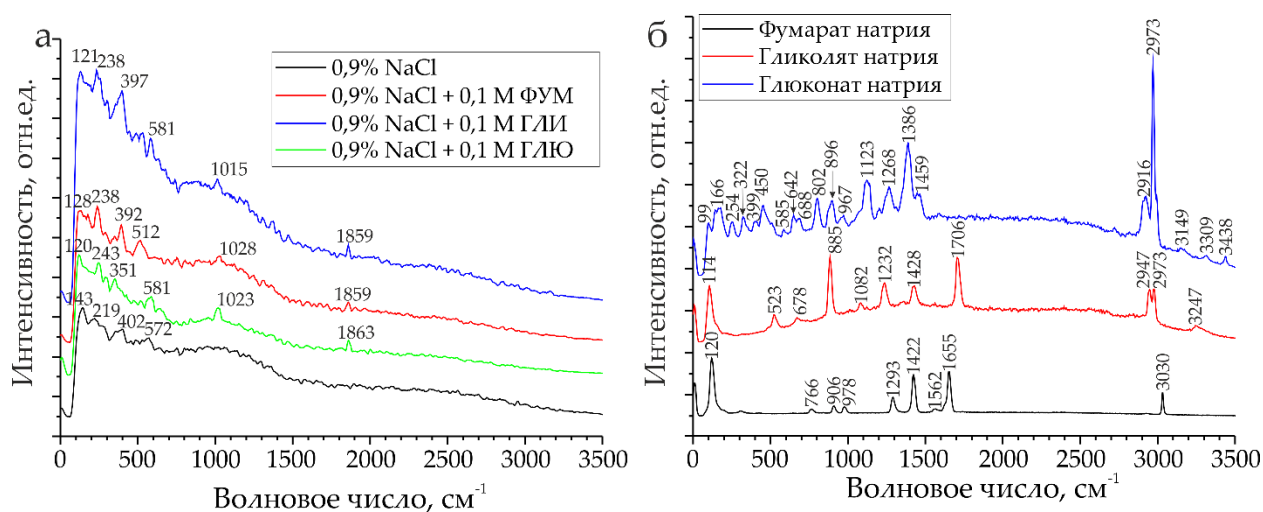


Рисунок 3.11 – Спектры рамановского рассеяния, полученные с поверхности пленок на сплаве магния после 7 сут выдержки образцов в коррозионных средах (а), и спектры порошков ингибиторов (б)

На Рисунке 3.11б отражены спектры КР порошков ингибиторов, используемых в работе.

Для фумарата натрия слабая полоса при 1562 см^{-1} соответствует асимметричным колебаниям связи карбоксильной группы COO^- [130]. Интенсивная полоса при 1655 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ и $\nu(\text{C}=\text{C})$, а также с деформационными ножничными колебаниями связи $\delta(\text{C}=\text{O}-\text{Na})$ [130,131]. Симметричным валентным колебаниям связей $\text{O}-\text{Na}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}$ отвечают полосы при 3030 , 978 и 766 см^{-1} соответственно [130]. Интенсивные полосы при 1293 и 1422 см^{-1} соответствуют $\delta(\text{C}=\text{O}-\text{Na})$ [131]; полоса при 1293 см^{-1} – валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ и деформационным колебаниям $\delta(\text{C}-\text{H})$ [131]. Интенсивная полоса при 120 см^{-1} связана со скелетными деформациями связей в молекуле ингибитора [132]. Полоса слабой интенсивности при 906 см^{-1} относится к внешнеплоскостным колебаниям $\omega(\text{C}-\text{H})$ [131].

Для гликолята натрия обнаружены интенсивные полосы при 114 и 885 см^{-1} , относящиеся к торсионным $\tau(\text{C}-\text{C})$ и валентным $\nu(\text{C}-\text{C})$ колебаниям связей $\text{C}-\text{C}$ [132]. Полоса небольшой интенсивности при 3247 см^{-1} описывает валентные колебания гидроксильной группы $\nu(\text{O}-\text{H})$ в молекуле гликолята натрия [132]. Полосы, связанные с колебаниями в карбоксильной группе, обнаружены при 523 , 678 и 1232 см^{-1} , они отвечают за внешнеплоскостные COO^- и деформационные ножничные колебания $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{O})$ и $\delta(\text{C}-$

O–Na) соответственно [132]. Слабая полоса при 1082 см^{-1} относится к валентным колебаниям C–O в гидроксильной и карбоксильной группах $\nu(\text{C–O}_{\text{alcohol}})$ и $\nu(\text{C–O}_{\text{acid}})$ [132]. Интенсивный пик при 1706 см^{-1} связан с валентными колебаниями карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$ [132]. Полосы при 1428 , 2947 и 2973 см^{-1} связаны с деформационными ножничными $\delta(\text{CH}_2)$, валентными симметричными $\nu(\text{CH}_2)$ и асимметричными $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ колебаниями в метиленовой группе $-\text{CH}_2-$ соответственно [132,133].

Для глюконата натрия отмечены полосы при 99 , 166 , 254 и 322 см^{-1} , отнесенные к торсионным колебаниям молекулы [134]. Полосы при 399 и 450 см^{-1} связаны со скелетными колебаниями молекулы глюконата натрия [134]. В области 2916 – 3438 см^{-1} расположены полосы (2916 , 2973 , 3149 , 3309 и 3438 см^{-1}), которые соответствуют валентным колебаниям гидроксидных групп $\nu(\text{OH})$ в молекуле глюконата натрия [135]. Интенсивная полоса при 1386 см^{-1} связана с асимметричными валентными колебаниями карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, слабые полосы при 642 и 688 см^{-1} – с деформационными ножничными колебаниями $\delta(\text{O=C–O})$, а полоса при 585 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\delta(\text{C–O–Na})$ [132,134,136]. Полоса при 967 см^{-1} относится к валентным колебаниям карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$ [136]. Полосы средней интенсивности при 802 и 1123 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям $\delta(\text{C–C–H})$ [134,136]. Полоса при 896 см^{-1} связана с валентными колебаниями $\nu(\text{C–H})$, полоса при 1459 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\delta(\text{CH}_2)$ [134], а полоса при 1268 см^{-1} – с деформационными колебаниями $\delta(\text{OCH})$ и $\delta(\text{CON})$ [134,136].

Приведенные данные свидетельствуют о том, что ингибиторы коррозии активно участвуют в процессе формирования защитного слоя, способствуя образованию более плотной и коррозионностойкой оксидной пленки. При этом присутствие самих ингибиторов ввиду их низкой концентрации установлено только методом РФЭС. В работе [127] было отмечено, что использование карбоксилатов (в частности фумарата натрия) в качестве ингибиторов коррозии способствует уменьшению размера формируемых на поверхности магния кристаллов $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в результате чего формируется более компактный слой продуктов коррозии, который ограничивает доступ раствора к поверхности сплава и обеспечивает снижение скорости коррозии в сравнении с системами, не содержащими ингибитор. В этой работе также было показано, что в процессе взаимодействия металла с электролитом происходит незначительная сорбция

молекул ингибитора, что затрудняет обнаружение органических веществ на поверхности материала методом рамановской спектроскопии.

3.1.3 Электрохимическое поведение сплава МА8

в растворе с карбоксилатами

Эволюция электродного потенциала во время выдержки магниевое сплава в 0,9% растворе хлорида натрия без ингибиторов и с ингибиторами (карбоксилатами) представлена на Рисунке 3.12а. Добавление фумарата натрия в коррозионную среду смещает потенциал электрода в более положительную область значений по сравнению с материалом в среде, не содержащей ингибитора. Рост потенциала для образцов с 0,05 М и 0,1 М глюконата и гликолята натрия во время пребывания в среде идет с большей скоростью. Стабилизация происходит на третьи сутки на значениях, превышающих электродный потенциал образца в коррозионной среде без ингибитора. Для сплава магния МА8 в растворе, содержащем ингибитор коррозии, наблюдаются значительные, в сравнении с образцом в 0,9% растворе NaCl, колебания электродного потенциала, что может указывать на процессы формирования и разрушения пассивирующего слоя под влиянием ингибитора коррозии.

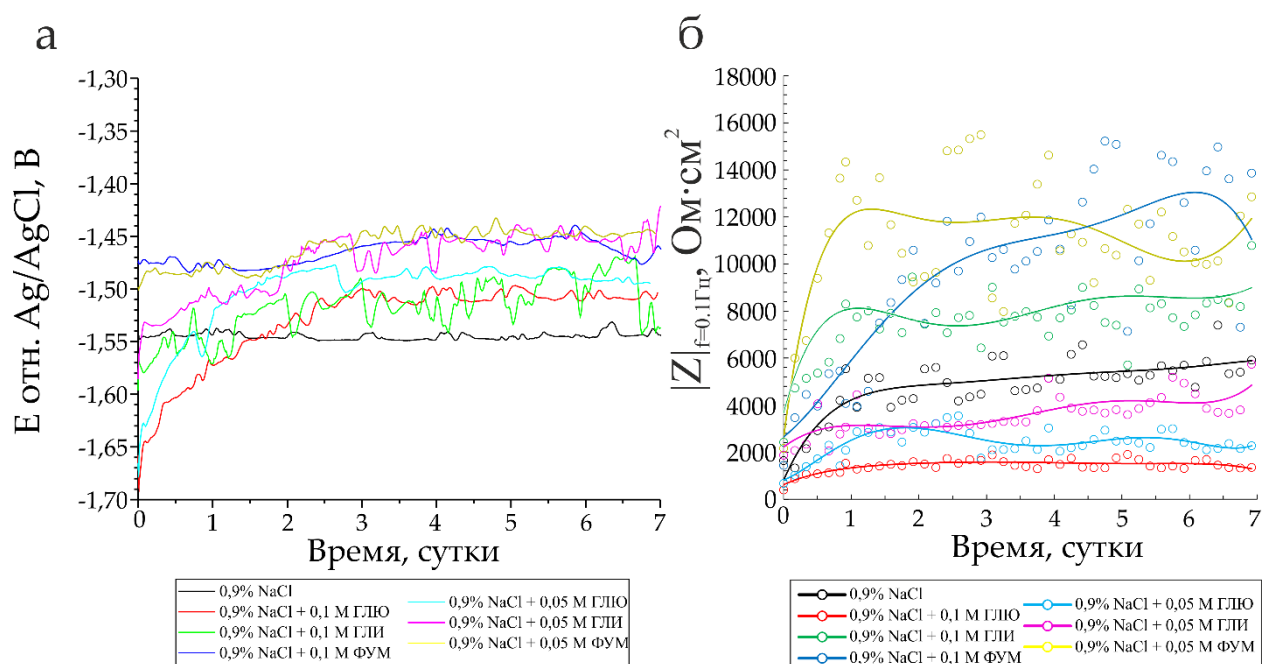


Рисунок 3.12 – Изменение потенциала разомкнутой цепи (а) и модуля импеданса, измеренного при частоте 0,1 Гц (б), для образцов магниевое сплава МА8 в течение 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с ингибитором коррозии

Результаты электрохимических испытаний методом ЭИС представлены в Таблице 3.2 и на Рисунках 3.12б и 3.13. Анализ значений модуля импеданса, зафиксированных на низкой частоте, может быть использован для определения уровня барьерных свойств формируемых защитных слоев [54,58,137].

Согласно изменениям модуля импеданса, измеренного при частоте $f = 0,1$ Гц (Рисунок 3.12б), коррозионное поведение сплава магния в растворе NaCl с фумаратом натрия можно описать волнообразной кривой. Вероятно, в процессе коррозии происходят циклы разрушения/восстановления оксидных пленок. При этом значение модуля импеданса для данного образца выше в 2–3 раза, чем для сплава в растворе NaCl без ингибитора, практически в течение всего эксперимента (7 сут). Это связано с формированием плотной и однородной пленки продуктов коррозии в присутствии данного ингибитора.

Добавление гликолята и глюконата натрия в раствор влияет на форму кривых аналогичным образом, однако значения модуля импеданса при $f = 0,1$ Гц существенно ниже, чем для образца, выдержанного в среде с фумаратом натрия. Присутствие гликолята натрия (0,1 М) в 0,9% растворе NaCl также улучшает барьерные свойства поверхностной пленки по сравнению с пленкой, образованной в среде без ингибитора. В случае глюконата натрия невысокое значение модуля импеданса можно связать с низкой адгезией пленки к поверхности магниевового сплава, а также с дефектностью и невысокой сплошностью (трещины на Рисунке 3.7б) формируемого слоя.

Для интерпретации данных, полученных методом электрохимической импедансной спектроскопии, было проведено моделирование ЭИС-спектров, представленных на диаграммах Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) и Боде (зависимость модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла θ от частоты f), с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), состоящей из сопротивления электролита R_s и двух последовательно-параллельно соединенных R – CPE -элементов (см. ЭЭС на вставке рисунка 3.13, 1а). Исключение составил первый спектр для образца в 0,9% растворе NaCl: для него применялась схема, включающая только одну R – CPE -цепочку. Элемент постоянного сдвига фаз использовался вместо идеальной емкости ввиду гетерогенности изучаемого поверхностного слоя. Элементы R_1 – CPE_1 и R_2 – CPE_2 отвечали за сопротивление и емкость образующейся оксидной пленки и двойного электрического слоя на границе металл/раствор соответственно [34,138].

Анализ эволюции модуля импеданса и фазового угла в течение 7 сут выдержки образцов в коррозионной среде позволяет установить уровень коррозионного сопротивления защитного поверхностного слоя и оценить изменения в структуре образующейся оксидной пленки. Согласно расчетным параметрам (Таблица 3.2), во время выдержки образца в 0,9% растворе NaCl уменьшается значение коэффициента CPE Q_1 с 16,3 до 10,5 $\text{мкСм} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$, что говорит о росте оксидной пленки. Меньшие значения параметра Q_1 в сравнении с Q_2 обусловлены большей толщиной оксидной пленки в сравнении с двойным электрическим слоем. Значения показателя степени n_1 практически не изменяются и остаются в пределах 0,89–0,92, что указывает на емкостной характер CPE . Величина параметров R_1 и R_2 растет в процессе выдержки, что обусловлено ростом защитного слоя и сопротивления переносу заряда.

Таблица 3.2 – Изменение параметров элементов ЭЭС для магниевового сплава МА8 в течение выдержки в 0,9% растворе NaCl без и с ингибитором коррозии

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	$Q_1 \cdot 10^5$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_2 \cdot 10^3$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
0,9% раствор NaCl						
1	1,43	0,899	1426	—	—	—
70	1,63	0,886	2713	1,01	0,771	2474
122	1,25	0,893	2017	0,60	0,495	4824
168	1,05	0,919	3065	0,47	0,457	4020
0,9% раствор NaCl с 0,1 М фумарата натрия						
1	1,08	0,914	1035	0,92	0,766	447
70	0,73	0,913	8129	0,29	0,437	21141
122	0,92	0,903	4865	0,44	0,395	18024
168	0,74	0,915	9544	0,22	0,434	24412
0,9% раствор NaCl с 0,1 М гликолята натрия						
1	0,94	0,943	1568	1,23	0,822	621
70	0,89	0,886	5954	0,53	0,973	12657
122	0,91	0,895	3599	0,45	0,587	13390
168	0,78	0,913	7932	0,25	0,662	9105
0,9% раствор NaCl с 0,1 М глюконата натрия						
1	2,24	0,915	281	7,30	0,521	127
70	1,31	0,931	1209	2,17	0,473	1938
122	1,10	0,939	1351	1,72	0,429	2769
168	1,16	0,933	932	2,38	0,499	1709

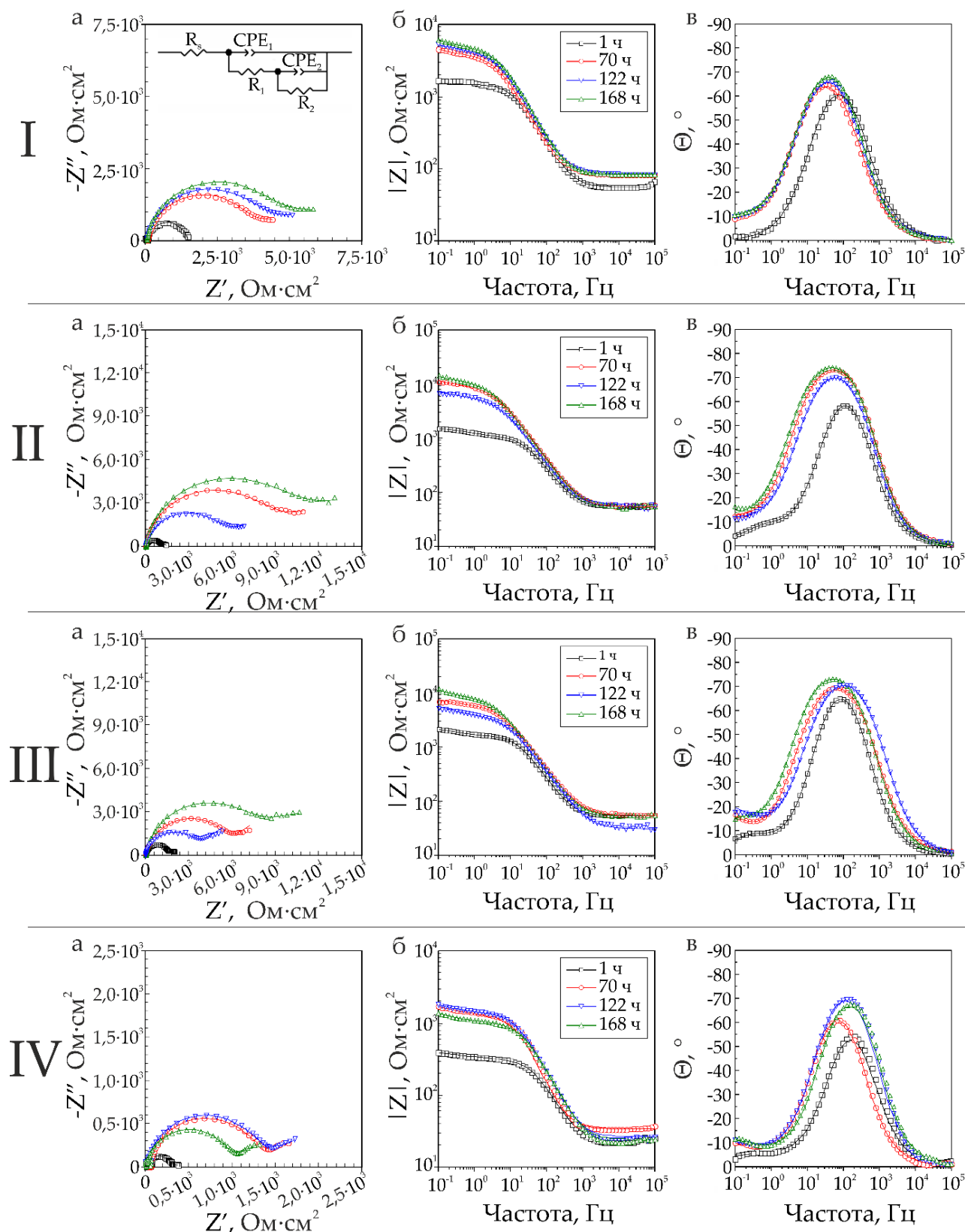


Рисунок 3.13 – Спектры, полученные методом электрохимической импедансной спектроскопии, для образца магниевого сплава МА8 в 0,9% растворе NaCl (I), в 0,9% NaCl с ингибитором коррозии: 0,1 М фумарата натрия (II), 0,1 М гликолята натрия (III), 0,1 М глюконата натрия (IV). Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Символами обозначены экспериментальные данные, линия – расчетные кривые

Анализ расчетных параметров, полученных при описании импедансных спектров для образцов в ингибиторсодержащих растворах, указывает на схожую тенденцию изменения параметров CPE и R , обусловленную ростом поверхностного слоя. Емкостной характер CPE_1 установлен для всех типов формируемых поверхностных пленок ($n \rightarrow 1$). При этом для всех образцов периодически наблюдаются рост и снижение во времени сопротивления оксидной пленки (R_1) и сопротивления переносу заряда (R_2), что обусловлено активным действием ингибитора коррозии. Для сравнения уровня антикоррозионной защиты было рассчитано поляризационное сопротивление (сумма сопротивлений R_1 и R_2) поверхностных слоев, формируемых на поверхности магниевого сплава в коррозионной среде. На Рисунке 3.14 представлена зависимость изменения поляризационного сопротивления (R_1+R_2) во времени. Анализ графиков указывает на высокую эффективность фумарата и гликолята натрия в процессе ингибирования коррозии и формирования более стойкого защитного слоя. Наибольшие значения поляризационного сопротивления были зафиксированы для образца в растворе NaCl с 0,1 М фумаратом натрия: значение R_1+R_2 превышало величину данного параметра для сплава после выдержки в растворе без ингибитора в 5 раз (33 956 и 7085 Ом·см² соответственно). Интенсивный рост значения поляризационного сопротивления для данного образца наблюдается практически в течение всего процесса выдержки в фумаратсодержащем растворе. Высокая коррозионная стойкость пленки, образованной в растворе, содержащем фумарат натрия (0,1 М), согласно данным ЭИС, коррелирует с результатами испытаний на выделение водорода и потерю массы.

Как правило, более низкие значения параметра Q для поверхностного слоя по сравнению с более высокими его значениями для пленки указывают на бóльшую толщину этого слоя. Однако при высокой шероховатости пленки значение коэффициента CPE может увеличиваться. В таком случае высокие значения Q_1 для образца, подвергнутого воздействию раствора, содержащего глюконат натрия, являются результатом большой удельной поверхности шероховатой и несплошной пленки этого образца, как показано на Рисунке 3.7.

На Рисунках 3.15а и 3.15б и в Таблице 3.3 представлены результаты потенциодинамической поляризации для образцов после 15 мин и 24 ч выдержки в хлоридсодержащих средах. Для образца в 0,9% растворе NaCl без ингибитора после 24 ч выдержки потенциал коррозии смещается с $-1,57$ до $-1,43$ В. Для образцов в растворах с

гликолятом и глюконатом натрия в различных концентрациях также отмечается смещение потенциала коррозии в анодную область, что обусловлено формированием оксидной пленки. Значения потенциала коррозии для образцов, выдержанных в растворе с добавлением фумарата натрия в концентрациях 0,1 М и 0,05 М, остаются на одном уровне после 24 ч и составляют $-1,49$ и $-1,50$ В соответственно. Значения потенциалов коррозии после 24 ч выдержки образцов в ингибиторсодержащих средах находятся в более отрицательной области относительно среды NaCl без ингибитора. Это обусловлено участием ингибитора коррозии в потенциалоопределяющей реакции.

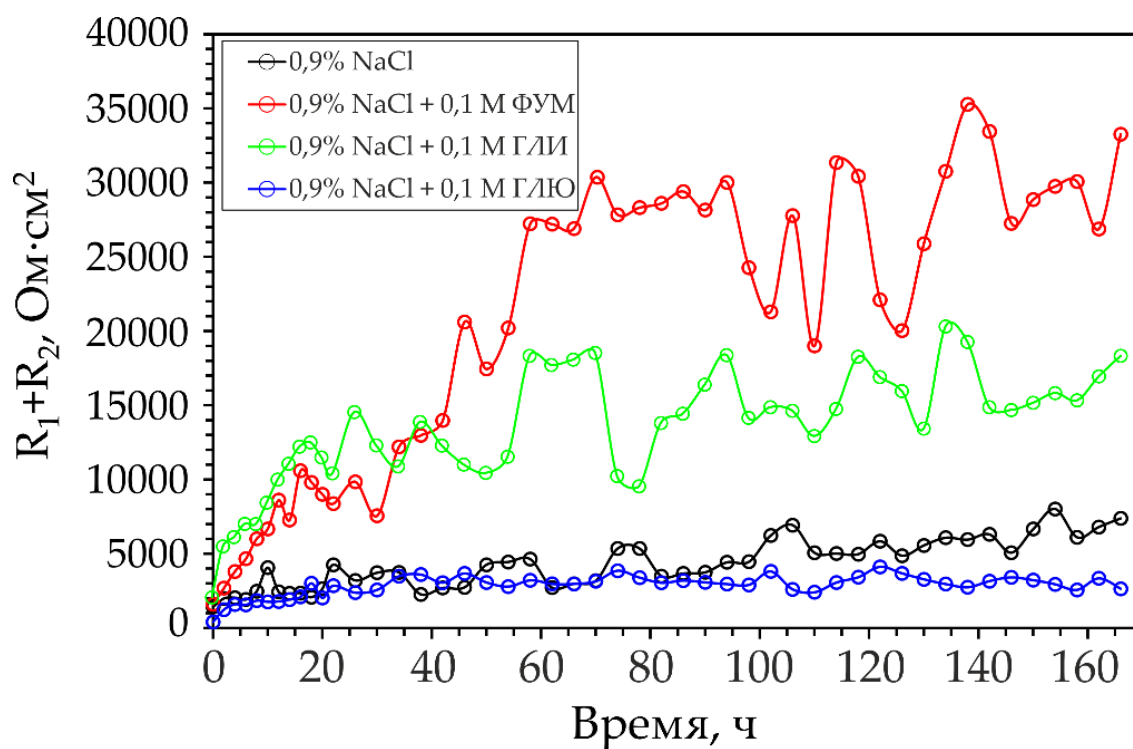


Рисунок 3.14 – Изменение со временем поляризационного сопротивления (R_1+R_2) для магниевого сплава в 0,9% растворе NaCl без и с ингибитором коррозии

Расчетные значения плотности тока коррозии после 24 ч выдержки образцов в растворах с ингибиторами оказались ниже на 9–81 %, чем для образца в хлоридсодержащей среде без ингибитора (Таблица 3.3). На основе данных по плотности тока коррозии была рассчитана эффективность ингибирующих веществ после 15 мин и 24 ч выдержки (Рисунок 3.15в). Эффективность действия фумарата натрия на снижение скорости коррозии увеличилась в концентрации 0,1 М с 48 % через 15 мин выдержки до 81 % после 24 ч; в концентрации 0,05 М – с 21 до 72 % соответственно. Низкие значения эффективности для глюконата натрия после 15 мин выдержки (9 % для 0,1 М и –85 % для

0,05 М) согласуются с данными волюмометрических испытаний, где на начальном этапе происходит существенное увеличение скорости выделения водорода (Рисунок 3.3). После 24 ч выдержки эффективность глюконата натрия возрастает до 12 и 52 % для концентрации 0,1 М и 0,05 М соответственно. Более высокую коррозионную стойкость защитного оксидного слоя в присутствии глюконата в низкой концентрации можно объяснить преобладанием процесса формирования защитного слоя над его растворением, так как в высокой концентрации глюконат начинает работать как хелатирующий агент. Эффективность гликолята натрия в концентрации 0,1 М в растворе через 24 ч также увеличивается с 18 до 48 %. Значит, с течением времени выдержки ингибитор коррозии повышает барьерные свойства поверхностного слоя. При снижении концентрации до 0,05 М эффективность гликолята уменьшается с 30 до 16 %. Вероятно, концентрация ингибитора недостаточна для формирования более плотного оксидно/гидроксидного слоя, защищающего сплав магния от деградации.

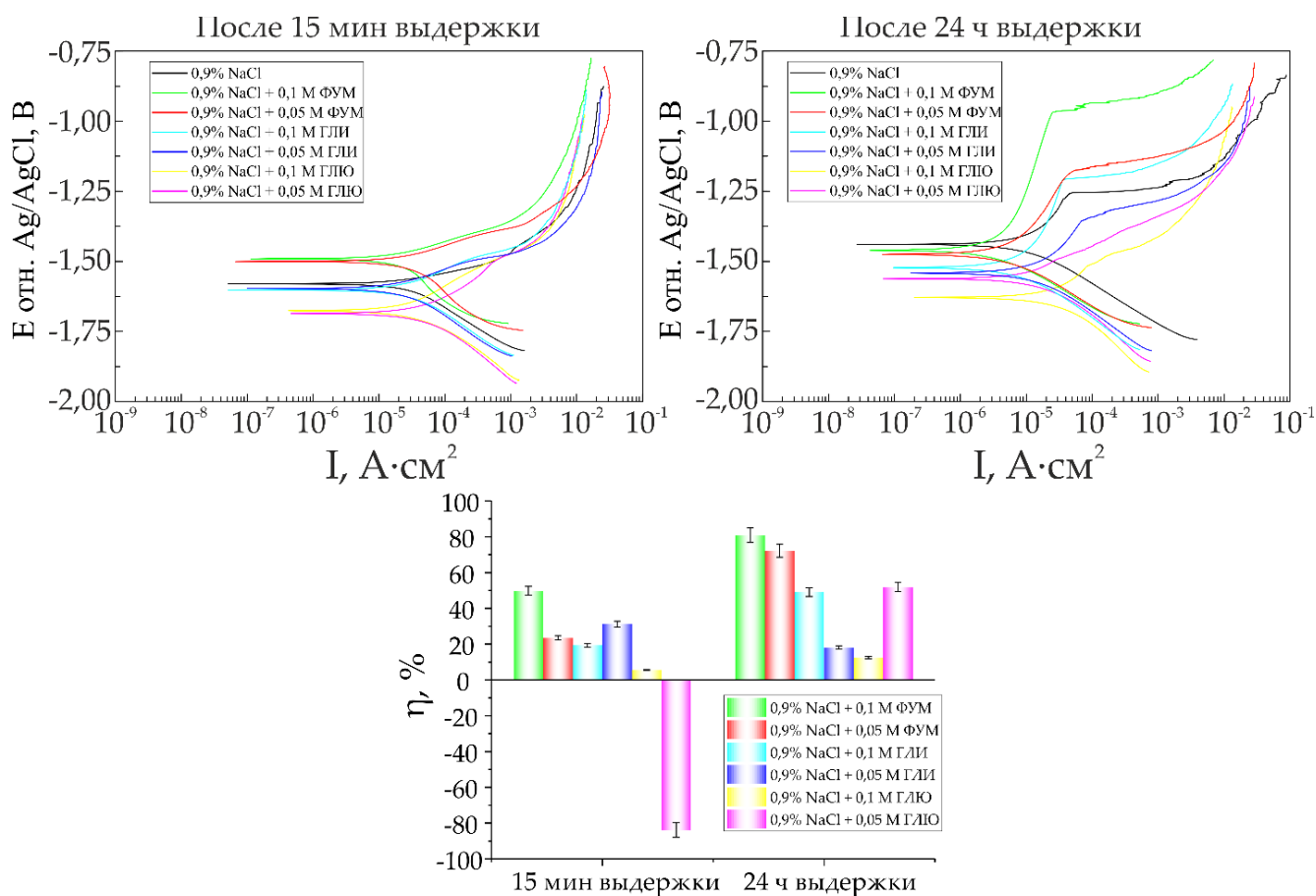


Рисунок 3.15 – Потенциодинамические кривые, полученные после 15 мин (а) и 24 ч (б) выдержки образцов в исследуемых растворах, а также эффективность действия ингибиторов, рассчитанная на основе данных потенциодинамической поляризации (в)

Таблица 3.3 – Расчетные параметры электрохимических характеристик образцов в исследуемых коррозионных средах после выдержки 15 мин / 24 ч

Раствор 0,9% NaCl	E_c , В отн. Ag/AgCl	I_c , А/см ²	β_a (мВ)	β_c (мВ)	ЭИ, %
Без ингибитора	–1,57 / –1,43	$3,3 \cdot 10^{-5} / 2,5 \cdot 10^{-5}$	101,7 / 508,2	160,3 / 167,7	– / –
ФУМ 0,1 М	–1,49 / –1,49	$1,7 \cdot 10^{-5} / 4,8 \cdot 10^{-6}$	74,6 / 644,5	179,9 / 152,6	48 / 81
0,05 М	–1,50 / –1,50	$2,6 \cdot 10^{-5} / 7,0 \cdot 10^{-6}$	91,4 / 363,5	180,9 / 155,7	21 / 72
ГЛИ 0,1 М	–1,60 / –1,52	$2,7 \cdot 10^{-5} / 1,3 \cdot 10^{-5}$	118,3 / 679,9	150,1 / 191,4	18 / 48
0,05 М	–1,59 / –1,54	$2,3 \cdot 10^{-5} / 2,1 \cdot 10^{-5}$	91,6 / 335,0	153,8 / 188,9	30 / 16
ГЛЮ 0,1 М	–1,68 / –1,63	$3,0 \cdot 10^{-5} / 2,2 \cdot 10^{-5}$	144,7 / 149,2	147,4 / 169,8	9 / 12
0,05 М	–1,69 / –1,56	$6,1 \cdot 10^{-5} / 1,2 \cdot 10^{-5}$	179,9 / 122,3	193,4 / 155,2	–85 / 52

Таким образом, волюмометрическим, гравиметрическим методами, а также методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации установлено положительное влияние фумарата и гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии сплава магния. Максимальная эффективность ингибитора (81 %) была зафиксирована при добавлении фумарата натрия в концентрации 0,1 М. Скорость коррозии образцов магниевого сплава в хлоридсодержащей среде в присутствии фумарата натрия снижалась в 5–8 раз.

3.1.4 Локальное электрохимическое поведение

На Рисунках 3.16–3.18 представлены результаты экспериментов по определению локальной электрохимической активности магниевого сплава МА8 в течение 24 ч выдержки образцов в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,1 М ингибитора (фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия). Высокая эффективность работы ингибитора, находящегося в составе хлоридсодержащей среды, установленная на макро- и мезоуровне в предыдущем разделе, была подтверждена на микроуровне методами SVET и SIET [54,139].

В начале эксперимента на поверхности всех образцов формируются анодные (красный цвет) и катодные (синий цвет) области, отражающие локализацию анодного и катодного процессов коррозии на поверхности сплава (Рисунок 3.16). В течение 24 ч выдержки образца в 0,05 М растворе NaCl без ингибитора в нижней части исследуемой зоны визуально отмечается появление нитевидной коррозии. В данной области было зафиксировано высокое значение локальной анодной плотности тока в начальный момент

времени (1 ч). Далее в процессе выдержки этот участок поверхности становится катодным. Следует отметить, что в течение 24 ч пребывания образца в данной среде наблюдается повышение электрохимической активности образца (плотность анодного и катодного тока увеличивается), что указывает на слабые защитные свойства формируемой поверхностной пленки.

При добавлении фумарата натрия в коррозионную среду формирование защитной пленки начинается на более ранних этапах, о чем свидетельствуют более низкие значения локальной плотности тока в начале эксперимента (Рисунок 3.16). Более того, практически на всей поверхности образца наблюдается слабая анодная электрохимическая активность без выделения локальных зон с высокими значениями плотности тока. В результате формирования более плотного слоя продуктов коррозии (за счет сорбции на поверхности сплава ингибитора, блокирующего растворение металла) интенсивность деградации сплава снижается, о чем свидетельствует зеленая область (зона с минимальным значением плотности тока) в конце эксперимента.

Гликолят-ион, так же как и фумарат-ион, показывает хорошую эффективность в качестве ингибитора коррозии. Однако в присутствии гликолят-иона была зафиксирована бо́льшая электрохимическая активность материала в процессе выдержки, чем в фумаратсодержащем растворе. Для данного образца на начальном этапе происходят активные анодные и катодные процессы вследствие растворения материала и формирования защитного слоя. Однако данная активность снижается со временем, что объясняется положительным вкладом ингибитора в формирование защитной оксидной пленки.

В присутствии глюконат-ионов в электролите интенсивность коррозионных процессов усиливается со временем (появляются области с высокой катодной и анодной активностью), о чем свидетельствуют более высокие значения локальной плотности тока в сравнении с зафиксированными для образца в растворе хлорида натрия без добавления ингибитора. Таким образом, добавление глюконата натрия отрицательно влияет на подавление процесса коррозии магниевового сплава. Следует отметить, что анодная зона для данного образца, представленная на SVET-карте (Рисунок 3.16, 24 ч), четко коррелирует с участком поверхности без слоя продуктов коррозии (фотография после 24 ч выдержки образца на Рисунке 3.16), в то время как область, закрытая слоем продуктов

коррозии, выступает в роли локального катода (синяя область). Результаты указывают на корреляцию данных, полученных методом SVET и оптической микроскопией.

На Рисунке 3.17 представлены результаты измерений методом SIET локальных значений pH. На начальном этапе во всех средах происходит подщелачивание среды, что обусловлено протеканием катодной полуреакции (уравнения 3.3 и 3.4). Для образца в 0,05 М растворе NaCl наблюдается повышение pH до 11. Через 24 ч выдержки образца практически во всей исследуемой области были зафиксированы высокие значения водородного показателя.

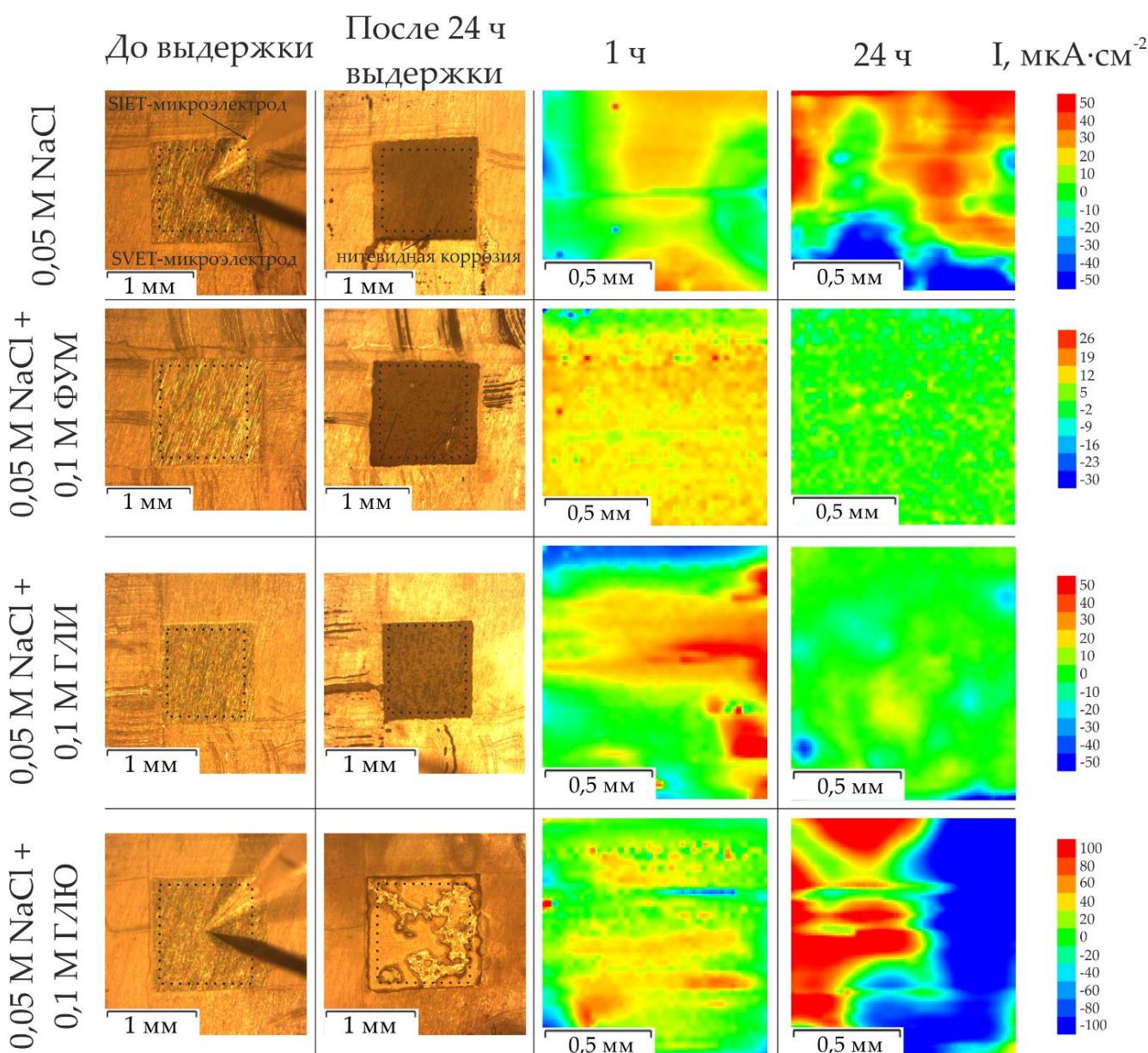


Рисунок 3.16 – Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов магниевого сплава МА8 после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl без ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М

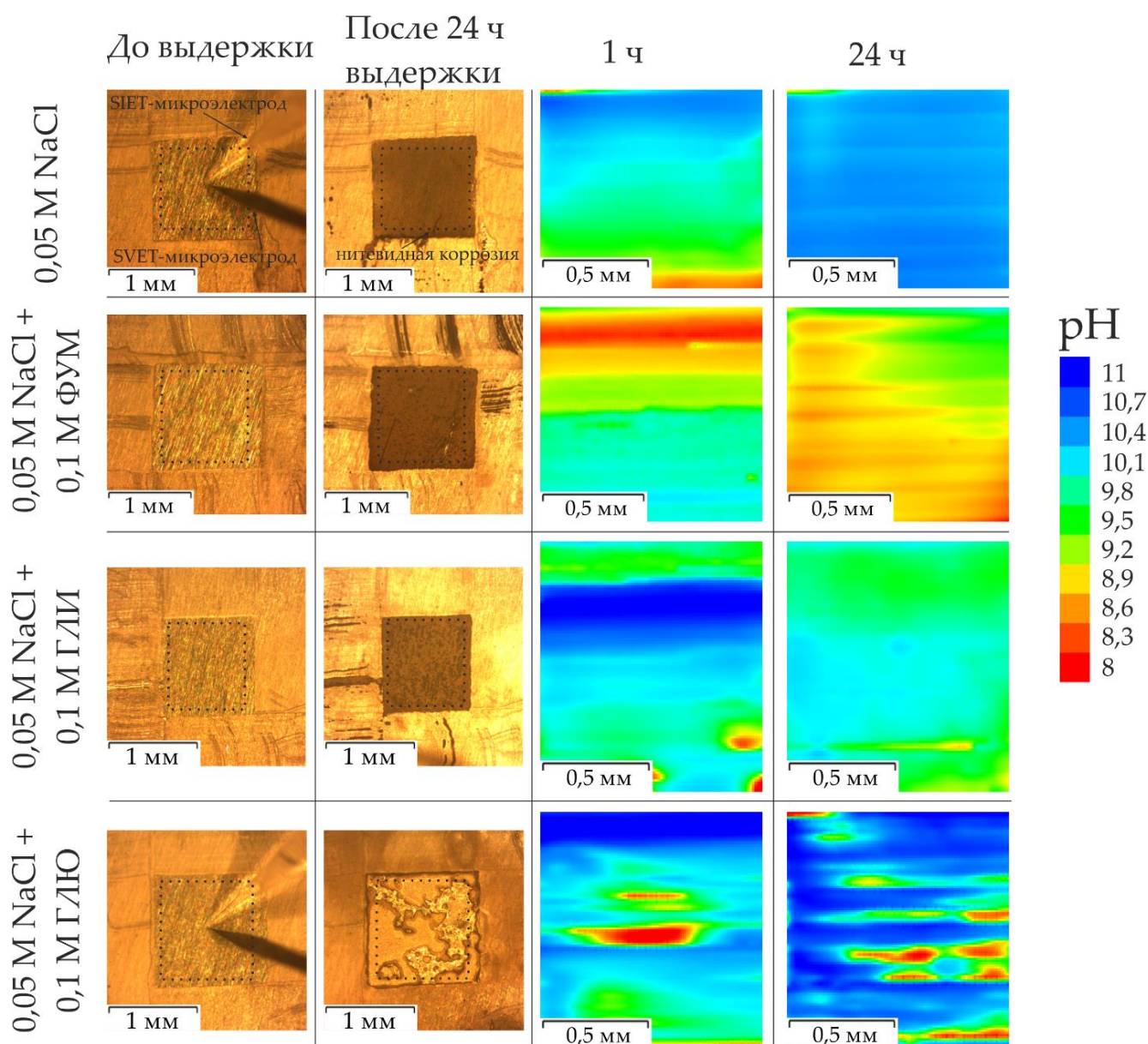
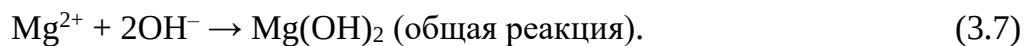
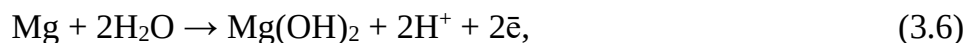
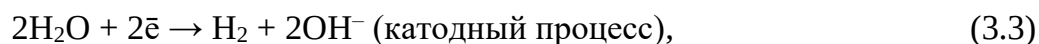


Рисунок 3.17 – Оптические изображения и SIET-карты распределения локального значения pH для образцов магниевого сплава МА8 после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 M растворе NaCl без ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 M

В среде с добавлением 0,1 M раствора фумарата натрия после 24 ч наблюдается смещение pH в слабощелочную область ($\text{pH} \approx 8,0\text{--}9,5$, SIET-карта 24 ч выдержки). Добавление гликолята натрия в концентрации 0,1 M в хлоридсодержащую среду приводит к стабилизации значений pH практически так же, как и в случае с фумаратом натрия. Для данного образца наблюдаются локальные анодные участки – зоны с низким значением водородного показателя, что обусловлено протеканием реакции растворения магния (уравнение 3.5) и гидролиза с локальным подкислением среды (уравнение 3.6).

Следует отметить, что локальные катодные (синие) и анодные (красные) участки, зафиксированные методом SIET, полностью соответствуют зонам с локальной активностью, установленной методом SVET, как через 1 ч, так и спустя 24 ч выдержки образца (SVET- и SIET-карты на Рисунках 3.16 и 3.17). Для образца в среде с добавлением 0,1 М раствора глюконата натрия происходит сильная дифференциация значений pH (примерно от 7 до 11) в рамках сканируемой области. Четко выделяются локальные анодные и катодные зоны, соответствующие высокой электрохимической активности сплава, что свидетельствует об интенсивном характере протекания гетерогенной коррозии. При этом, как и в случае с SVET-данными, наибольшая анодная активность зафиксирована на участках, не содержащих продукты коррозии на поверхности. Формирование слоя гидроксида магния (уравнение 3.7) незначительно снижает интенсивность коррозионной деградации материала.



На Рисунке 3.18 приведены гистограммы, отражающие минимальные и максимальные локальные значения плотности тока и pH, зафиксированные методами SVET и SIET при сканировании поверхности сплава магния. Показано, что добавление 0,1 М раствора глюконата натрия приводит к увеличению электрохимической активности сплава. Для данного образца установлены самые широкие диапазоны локальных значений плотности тока и pH в данный момент выдержки. Разность между максимальным и минимальным значениями плотности тока была наибольшей после 12 и 24 ч, а по pH – на всех анализируемых временных отрезках. В контрольной среде 0,05 М NaCl без ингибитора соответствующие размахи были меньше. В растворе с ГЛЮ: после 1 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 224 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 4,1$; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 352 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 4,3$; в растворе без ингибитора: после 1 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 165 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 2,1$; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 97 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 2,1$. Это свидетельствует о более выраженной неоднородности поверхности при обработке образца глюконатом. Фумарат и гликолят натрия проявляют высокое ингибирующее действие по отношению к процессу коррозии сплава магния в течение всего времени эксперимента. Для фумарата натрия после 1 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 65 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} =$

1,1; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 35 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 1,4$; для гликолята натрия после 1 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 84 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 3,6$; после 24 ч $\Delta j_{\text{лок}} = 31 \text{ мкА/см}^2$, $\Delta \text{pH} = 1,5$.

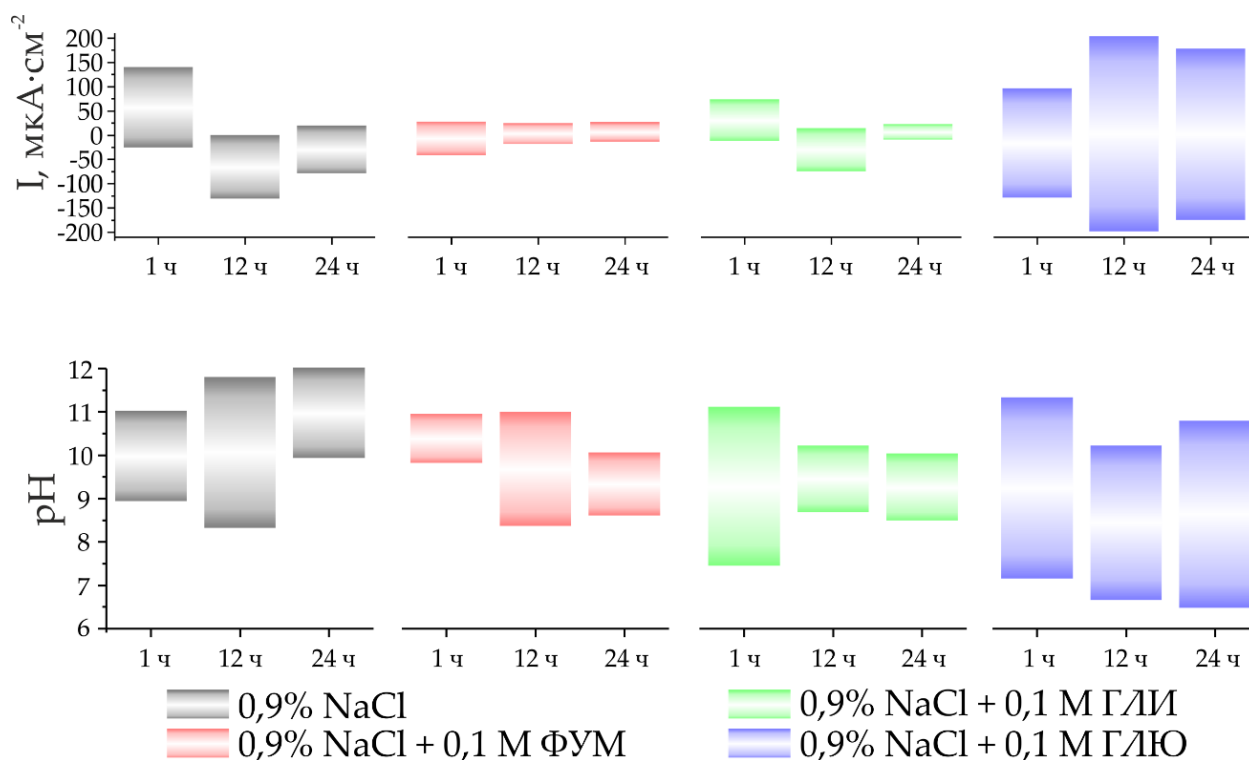


Рисунок 3.18 – Максимальные и минимальные локальные значения плотности тока и pH до и после выдержки образцов в течение 24 ч в исследуемых электролитах

Таким образом, методами SVET и SIET доказано, что фумарат натрия и гликолят натрия снижают установленную на микроуровне локальную электрохимическую активность магниевого сплава МА8 за счет формирования более коррозионностойкой поверхностной пленки.

3.1.5 Коррозионное поведение сплава Mg-0,8Ca в присутствии карбоксилатов

На Рисунках 3.19, 3.20 и в Таблице 3.4 приведены результаты изменения электрохимических свойств образцов сплава Mg-0,8Ca в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с добавлением 0,1 М фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия. Анализ данных, полученных методом электрохимической импедансной спектроскопии, показал, что в растворе NaCl без ингибитора происходит активная коррозия магний-кальциевого сплава. Это приводит к образованию рыхлой и неоднородной поверхностной пленки, которая не предотвращает дальнейшую деградацию образца (Рисунок 3.19, I и V). Оптическое изображение поверхности этого

образца (Рисунок 3.19, Vб) после 7 сут выдержки показало большое количество зон питтинговой коррозии.

Выдержка образца в 0,9% растворе NaCl с 0,1 М фумаратом натрия (Рисунок 3.19, II и V а, б) способствует образованию более плотной поверхностной пленки, обеспечивая, как и в случае со сплавом МА8, более эффективную защиту сплава от коррозии. Добавление гликолята натрия также способствует образованию защитной пленки (Рисунок 3.19, III и V а, б). Глюконат же натрия, судя по результатам электрохимической импедансной спектроскопии и внешнему виду образца, значительно снижает уровень защитных свойств образующегося поверхностного слоя (Рисунок 3.19, IV и V а, б).

Модуль импеданса на частоте $f = 0,1$ Гц после 1 сут воздействия коррозионной среды, содержащей фумарат натрия, достигает $1816 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, что в 2 раза выше, чем для образца в растворе без ингибитора ($|Z|_{f=0,1\text{Гц}} = 906 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$), и в 3 раза выше, чем для образца, выдержанного в глюконатсодержащем растворе ($|Z|_{f=0,1\text{Гц}} = 536 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). В растворе, содержащем гликолят натрия, модуль импеданса на частоте $f = 0,1$ Гц составил $1537 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Фумарат и гликолят натрия в растворе NaCl не только способствуют повышению модуля импеданса на низких частотах (Рисунок 3.19, IIа, IIIа, диаграмма Бode), но и приводят к увеличению диаметра полуокружности на комплексной плоскости (диаграмма Найквиста). Эти результаты свидетельствуют об активном вовлечении ингибитора коррозии в образование плотного поверхностного слоя, снижающем интенсивность коррозионного разрушения.

Электродный потенциал в 0,9% растворе NaCl с добавлением 0,1 М фумарата натрия (Рисунок 3.19, Vв) смещается в анодную область, что указывает на усиление защитных антикоррозионных свойств образующейся поверхностной пленки. Наблюдаемые флуктуации на этой кривой (красная кривая на Рисунке 3.19, Vв), вероятно, являются результатом динамического процесса роста и деградации поверхностной пленки. Электродный потенциал образца, выдержанного в гликолятсодержащем растворе, смещается в анодную область только после 2 сут выдержки (синяя кривая на Рисунке 3.19, Vв). Для образца, выдержанного в растворе с добавлением глюконата натрия, отмечается значительное снижение электродного потенциала, что связано с меньшими защитными свойствами образовавшейся поверхностной пленки (зеленая кривая на Рисунке 3.19, Vв).

Импедансные спектры для образцов проанализированы при использовании ЭЭС, представленной на Рисунке 3.19, Ia. Расчетные параметры ЭЭС приведены в Таблице 3.4. Согласно полученным данным, после 1 сут воздействия на образцы 0,9% раствора NaCl вторая временная константа $R-CPE$ исчезает. Это объясняется высокой интенсивностью процесса коррозии сплава при длительном воздействии среды, что препятствует формированию барьерного слоя. Значения R_1 уменьшаются с 1045 до 745 Ом·см².

Для сплава в 0,9% растворе NaCl с 0,1 М фумаратом натрия, несмотря на расчетное низкое поляризационное сопротивление после 1 ч воздействия среды, значения R_1+R_2 после 7 сут выдержки становятся в семь раз выше, чем для образца в среде без ингибитора (5532 Ом·см² против 745 Ом·см², Рисунок 3.19 Va). Изменение значения R_1 для образца, выдержанного в растворе NaCl с фумаратом натрия, связано с процессом образования/деградации поверхностной пленки. Значение поляризационного сопротивления для образца, выдержанного в среде с добавлением гликолята натрия, снижается с 1808 Ом·см² (после 1 ч воздействия) до 1127 Ом·см² (после 168 ч воздействия). Для образца, находящегося в среде с добавлением глюконата натрия, эти значения практически не изменяются и варьируют от 691 Ом·см² до 800 Ом·см². Значения n_1 для всех образцов варьируют от 0,82 до 0,97 (Таблица 3.4), что указывает на емкостную природу CPE для сплава. Параметр Q_1 также незначительно изменяется, что свидетельствует о стабильности морфологии и толщины защитного поверхностного слоя.

Таким образом, среди исследованных ингибиторов наиболее стабильный во времени защитный слой формируется в присутствии фумарата натрия, тогда как для глюконата натрия характерно ухудшение защитных свойств в процессе выдержки. Гликолят натрия занимает промежуточное положение: он обеспечивает рост R_2 , но не сохраняет стабильность R_1 на протяжении всей выдержки.

Для оценки скорости коррозии образцов сплава Mg–0,8Ca были проведены испытания методами волюмометрии и гравиметрии (Рисунок 3.20). Образцы, выдержанные в растворе с добавлением фумарата натрия, показали самую низкую скорость коррозии ($P_W = 0,11$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,07$ мм·год⁻¹). Образцы, выдержанные в растворе с гликолятом натрия, имели более высокую скорость коррозии, но ниже, чем в среде без ингибитора ($P_W = 0,19$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,17$ мм·год⁻¹). Глюконат натрия оказал наименьшее ингибирующее воздействие при выдержке данного сплава в

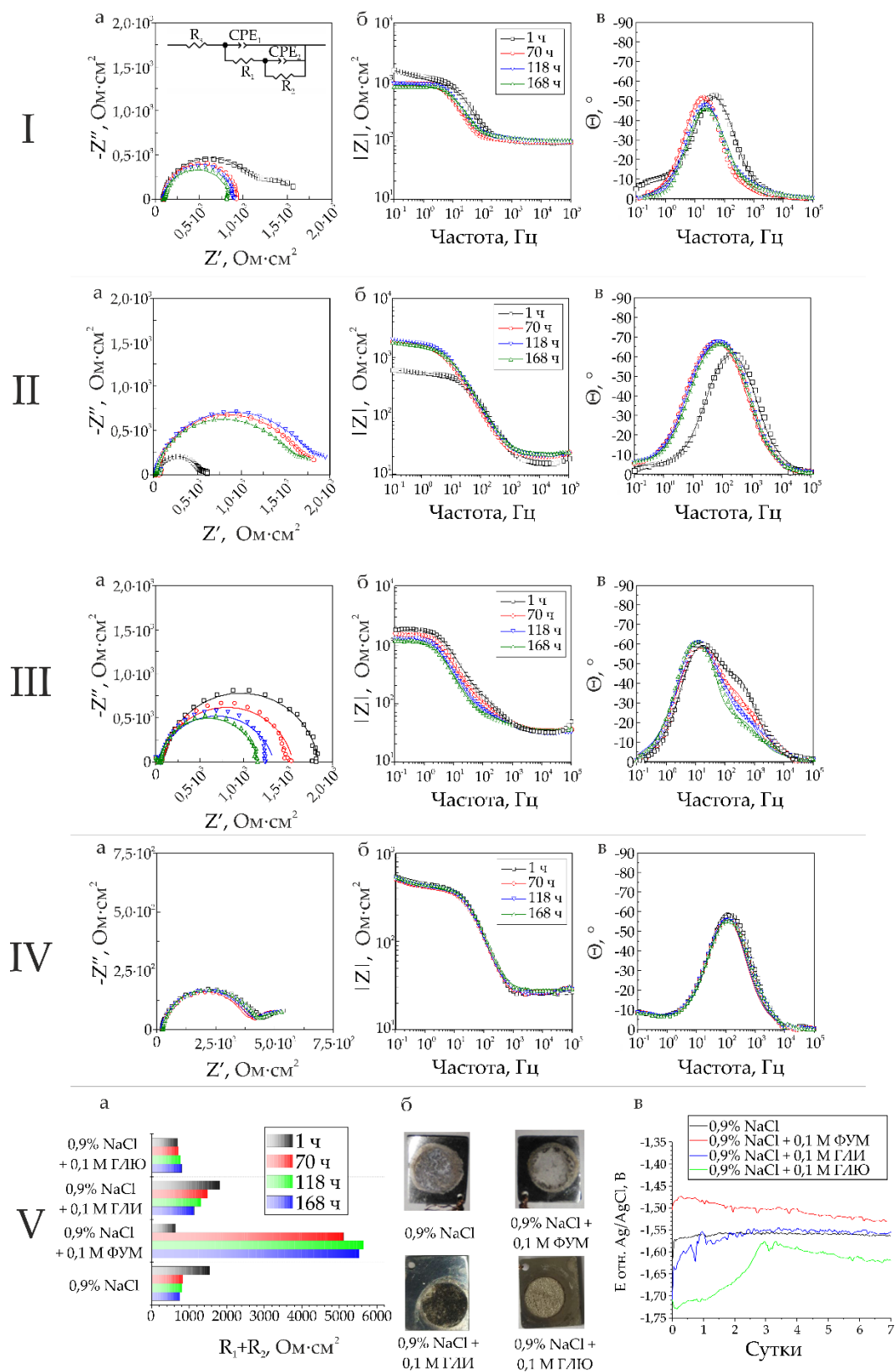


Рисунок 3.19 – Импедансные спектры для образца сплава Mg–0,8Ca в 0,9% растворе NaCl без ингибитора (I), с добавлением ингибиторов в концентрации 0,1 М: фумарата натрия (II), гликолята натрия (III) и глюконата натрия (IV). Изменение поляризационного сопротивления (Va) и электродного потенциала (Vb) для образцов в течение 7 сут выдержки в исследуемых средах. Внешний вид образцов после 7 сут выдержки (Vб). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Таблица 3.4 – Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС в течение выдержки образца сплава Mg–0,8Ca, в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с ингибиторами

Время выдержки, ч	CPE ₁		R ₁ , Ом·см ²	CPE ₂		R ₂ , Ом·см ²
	Q ₁ ·10 ⁵ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n ₁		Q ₂ ·10 ³ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n ₂	
0,9% раствор NaCl						
1	1,93	0,915	1045	1,30	0,788	493
70	3,66	0,969	831	—	—	—
118	3,64	0,916	804	—	—	—
168	3,48	0,920	745	—	—	—
0,9% раствор NaCl с 0,1 М фумаратом натрия						
1	2,03	0,891	483	5,41	0,521	156
70	2,78	0,889	1508	3,27	0,281	4052
118	2,38	0,890	1538	2,42	0,271	4110
168	2,22	0,893	1282	2,07	0,217	4250
0,9% раствор NaCl с 0,1 М гликолятом натрия						
1	1,55	0,918	194	2,85	0,945	1614
70	3,48	0,842	119	2,04	0,975	1365
118	5,55	0,824	97	2,30	0,959	1212
168	4,94	0,841	57	2,85	0,984	1070
0,9% раствор NaCl с 0,1 М глюконатом натрия						
1	1,77	0,973	367	5,83	0,557	324
70	1,97	0,967	333	6,28	0,498	376
118	1,95	0,963	342	6,12	0,472	422
168	1,86	0,956	351	5,92	0,459	449

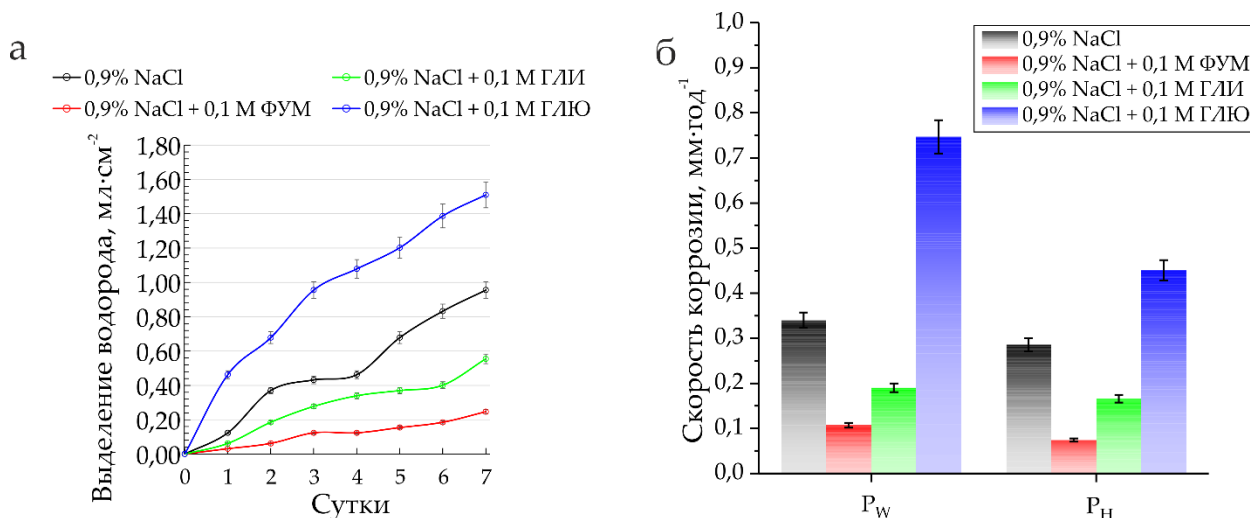


Рисунок 3.20 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца, выделяемого в течение 7 сут воздействия 0,9% раствора NaCl на образцы магниевого сплава Mg–0,8Ca без и с добавлением ингибиторов в концентрации 0,1 М: фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия (а). Скорость коррозии образцов, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 7 сут воздействия исследуемых сред

физиологическом растворе. Для этих образцов увеличение скорости выделения водорода сопровождалось значительной потерей массы ($P_W = 0,75 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, $P_H = 0,45 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$).

Таким образом, влияние исследованных карбоксилатов на коррозионное поведение Mg–0,8Ca аналогично их влиянию на поведение МА8. Выявлено снижение эффективности действия ингибитора в следующем порядке фумарат→гликолят→глюконат.

Итак, на основе комплексного анализа с использованием различных методов установлено, что фумарат натрия является наиболее эффективным ингибитором, подавляющим процесс коррозии сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе.

3.1.6 Механизм коррозии сплава магния в среде, содержащей ингибитор

На основе полученных результатов предложен механизм коррозионной деградации сплавов магния МА8 и Mg–0,8Ca в коррозионной среде, содержащей ингибиторы коррозии (Рисунок 3.21). Реакции 3.2–3.5 протекают на поверхности образцов в присутствии всех ингибиторов коррозии. Исследуемые ингибиторы на начальном этапе выдержки образца адсорбируются на поверхности магниевых сплавов (Рисунок 3.21, I–III а, б). В результате растворения магния в приповерхностном слое увеличивается концентрация противоионов (хлорид-ионов и анионов органических ингибиторов). Следует отметить, что ориентация молекул ингибитора в направлении, перпендикулярном поверхности сплава, оказывается наиболее энергетически выгодным конформационным состоянием. В процессе сорбции молекулы ингибитора стабилизируются межмолекулярными водородными связями, обеспечивая защиту от адсорбции хлорид-ионов на поверхности магниевых сплавов [127]. Таким образом, механизм защиты от коррозии связан с сорбцией карбоксилата на поверхности магния и, как следствие, блокированием активной области.

Более высокая защитная способность фумарата натрия по сравнению с другими исследованными в данной работе карбоксилатами объясняется структурой этой молекулы, которая может обеспечивать образование 2D-сети металлоорганического каркаса на поверхности магниевых сплавов. Среди исследованных ингибиторов только фумарат натрия является двухосновным соединением и может образовывать две связи с ионами металла. Следовательно, механизм ингибирования коррозии сплава фумаратом натрия может включать образование полимерного комплекса с магнием [140]. Этот

полимероподобный слой формируется благодаря двум карбоксильным группам фумарата, при этом ионы Mg^{2+} действуют как связующее вещество (Рисунок 3.21 Пв), а фумарат-ион является органическим мостиком в металлоорганическом каркасе. Полученная фумаратсодержащая поверхностная пленка более эффективно защищает сплав от коррозии, чем слой, образующийся в присутствии гликолята натрия и глюконата натрия, которые являются одноосновными веществами.

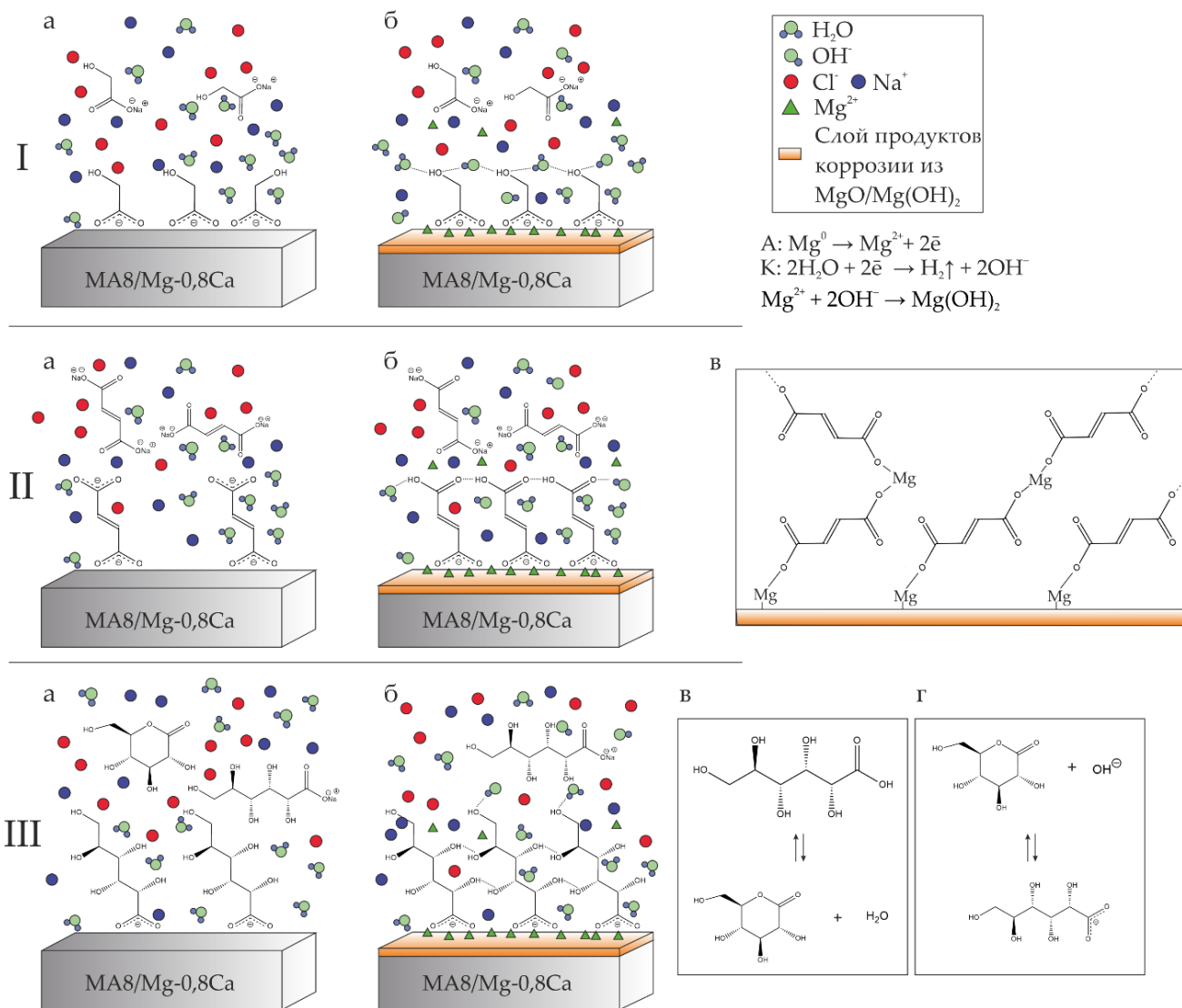


Рисунок 3.21 – Механизм коррозионной деградации сплава магния до (а) и после (б) выдержки в растворах, содержащих органические ингибиторы: I – гликолят натрия; II – фумарат натрия, III – глюконат натрия. Механизм реакции фумарата с ионами Mg^{2+} , образующимися в результате коррозии (IIв), с формированием металлорганического каркаса. Механизм внутримолекулярной этерификации глюконовой кислоты (III в, г)

Низкая эффективность действия ингибитора была зафиксирована только при взаимодействии сплава с глюконатом натрия. В случае добавления глюконата натрия в

коррозионную среду в системе происходит дополнительный процесс [141], связанный с внутримолекулярной этерификацией глюконовой кислоты (Рисунок 3.21, III в и г). Поскольку на поверхности магниевого сплава присутствуют зоны как с локальным подкислением, так и с локальным подщелачиванием (согласно данным SIET-анализа), то глюконат-ион участвует в данных внутримолекулярных процессах, превращаясь в глюконо- δ -лактон и обратно. При этом часть глюконат-ионов сорбируется на поверхности сплава. Бóльшая концентрация глюконата натрия приводит к более высокому содержанию свободных глюконат-ионов в растворе, способных к реакции внутримолекулярной этерификации. В результате данного процесса глюконат-ион захватывает протоны, а глюконо- δ -лактон – гидроксид-ионы, что приводит к усилению деградации магния.

Следует отметить, что ингибитор коррозии может адсорбироваться не только на поверхности сплава Mg, но и на образовавшейся пленке $MgO/Mg(OH)_2$ (за счет связи между Mg и карбоксильной группой ингибитора [142]). Более того, благодаря потенциальным взаимодействиям между адсорбированными ингибиторами и пленкой может наблюдаться синергетический эффект в повышении общих барьерных свойств материала. В этом случае ингибиторы могут изменять кинетику роста пленки оксида/гидроксида магния, замедляя процесс ее образования и делая ее более компактной и кристаллической (согласно анализу СЭМ-изображений, Рисунок 3.5). Без добавления ингибитора коррозии образовавшаяся пленка является рыхлой и практически не защищает магниевый сплав [127,143].

3.1.7 Совместимость матрицы ПЭО-покрытия с ингибиторами коррозии

Влияние ингибиторов коррозии на защитные свойства образцов с ПЭО-покрытием было исследовано на примере сплава МА8. На рисунке 3.22 приведены результаты оценки эффективности ингибиторов (фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия) для образцов магниевого сплава с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием (в состав защитного слоя входит гидроксиапатит [144]) в 0,9% растворе NaCl. Графики изменения объема выделившегося водорода отражают интенсивность протекания процесса коррозионной деградации.

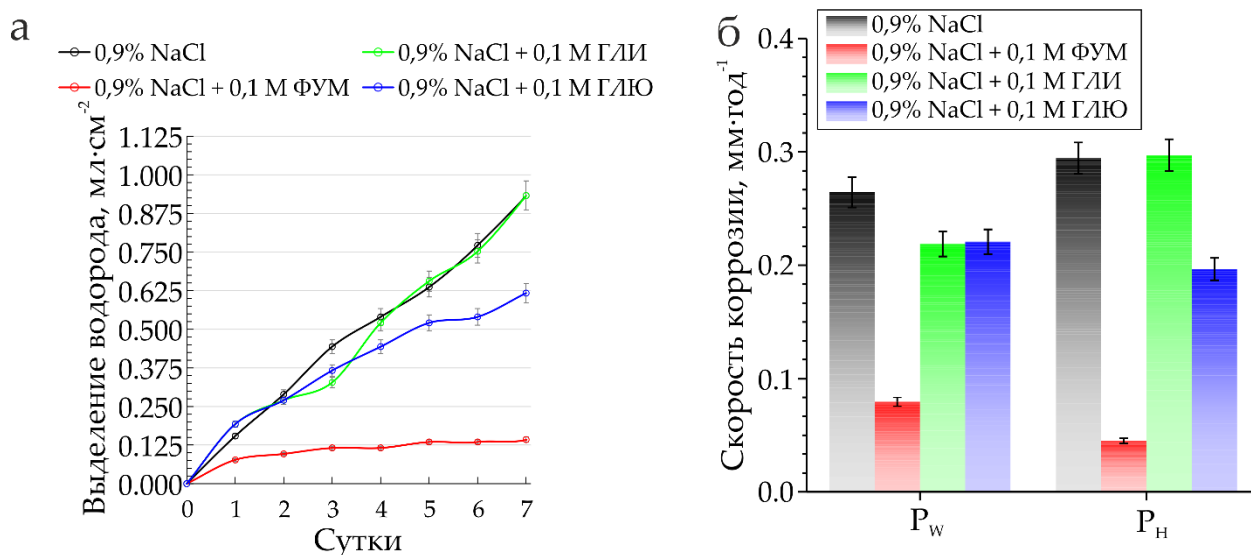


Рисунок 3.22 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца (а), в процессе 7 сут выдержки образцов сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием в 0,9% растворе NaCl без ингибитора и с добавлением фумарата натрия, гликолята натрия и глюконата натрия в концентрации 0,1 М. Скорость коррозии (б), оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами, после 7 сут выдержки образцов с покрытием в исследуемых средах

Наличие фумарата натрия в коррозионной среде обеспечивает образцам самую низкую скорость коррозии среди всех исследуемых систем ($P_W = 0,06$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,04$ мм·год⁻¹). Образцы с ПЭО-покрытием в среде, содержащей гликолят натрия, в первые трое суток выдержки демонстрируют меньшую скорость выделения водорода, чем в растворе без добавления ингибитора коррозии. Однако в дальнейшем скорость коррозионной деградации образцов оказывается сопоставимой, что, вероятно, связано с возникновением большого числа дефектов в матрице кальций-фосфатного покрытия при его взаимодействии с гликолятом натрия. Дефекты приводят к появлению корродирующих участков, с пассивацией которых данный ингибитор не справляется (для гликолята натрия: $P_W = 0,22$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,30$ мм·год⁻¹). В присутствии глюконата натрия образцы показывают меньшую скорость коррозии ($P_W = 0,23$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,19$ мм·год⁻¹) относительно сплава магния с покрытием в среде без ингибитора ($P_W = 0,26$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,28$ мм·год⁻¹). Полученные результаты указывают на избирательную совместимость ингибиторов с матрицей защитного ПЭО-покрытия.

Таким образом, из трех исследованных ингибиторов коррозии (карбоксилатов) для магниевого сплава МА8 и Mg–0,8Ca в 0,9% растворе NaCl наиболее эффективным оказался фумарат натрия в концентрации 0,1 М. Данный ингибитор снижает скорость

коррозии в 5–8 раз (до $0,04 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ для МА8; до $0,07 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ для Mg–0,8Ca), обеспечивает эффективность ингибирования до 81 % и формирует плотную однородную пленку продуктов коррозии толщиной $\sim 2 \text{ мкм}$. Гликолят натрия также действует положительно на снижение интенсивности процесса коррозии. Тем не менее данное вещество обладает меньшей ингибирующей эффективностью, так как с течением времени происходит частичное разрушение защитного слоя. Глюконат натрия в меньшей степени, чем другие ингибиторы, способствовал повышению антикоррозионных свойств поверхностной пленки. Более того, в высокой концентрации глюконат натрия ускоряет процесс коррозии сплава на начальном этапе выдержки из-за наличия дефектов в микроструктуре пленки и побочных реакций внутримолекулярной этерификации.

Механизм антикоррозионной защиты связан с образованием оксидного/гидроксидного слоя, сорбцией органических анионов на поверхности сплава, предотвращающей адсорбцию хлорид-ионов на поверхности и последующую деградацию материала, и замедлением роста формирующегося слоя гидроксида магния, что подтверждено методами РФА, РФЭС, ЭИС, ПДП и локальным электрохимическим анализом (SVET/SIET). Структура молекулы фумарата обеспечивает возможность образования двумерной сети металлоорганических каркасов на поверхности магниевого сплава, что повышает коррозионную стойкость материала. Фумарат натрия стабилизирует pH в слабощелочной области (8,0–9,5) и минимизирует локальную электрохимическую активность. Более того, в присутствии фумарата натрия в коррозионной среде образцы с ПЭО-покрытием показали самую низкую скорость коррозии среди всех протестированных систем защитный слой / ингибитор.

Таким образом, эффективность карбоксилатов и высокая совместимость с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием делает данные ингибиторы перспективными для управления деградацией магниевых имплантатов в физиологических средах. Следующий этап включает разработку биосовместимого самовосстанавливающегося ПЭО-покрытия, содержащего ингибитор коррозии.

3.2 Гибридные покрытия с карбоксилатами

Как было сказано выше, выбор биосовместимых ингибиторов коррозии в пользу карбоксилатов обусловлен тем, что данные вещества ранее продемонстрировали свою эффективность при защите магниевых сплавов от коррозии [33,34,37]. В предыдущем

разделе было показано, что фумарат и гликолят натрия эффективно препятствуют коррозионной деградации магниевых сплавов МА8, снижая скорость его разрушения в агрессивной среде. Это делает их перспективными кандидатами для дальнейшего использования в составе многофункциональных защитных систем.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. Покрытия, формируемые плазменным электролитическим оксидированием, обладают высокой пористостью. Это свойство создает условия для дальнейшей модификации защитного слоя. Так, предложено использовать указанные ингибиторы путем их импрегнации в матрицу кальций-фосфатного ПЭО-слоя, что должно способствовать не только повышению общей эффективности защитного покрытия, но и обеспечению локального высвобождения ингибитора при повреждении поверхностного слоя, улучшая тем самым антикоррозионные характеристики системы в целом.

3.2.1 Структура и состав сформированных покрытий

На рисунке 3.23а представлены СЭМ-изображения и ЭДС-карты распределения элементов по поверхности образцов из магниевых сплавов МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до и после обработки ингибитором коррозии (образцы СаР, СаР-ФУМ, СаР-ГЛИ и СаР-ГЛЮ). Для всех образцов отмечается равномерное распределение Са, О, Si, Р, Mg и Na, которые являются основными элементами ПЭО-покрытия, внедренными в состав защитного слоя из электролита в процессе оксидирования. Для образцов, пропитанных ингибитором коррозии, характерно присутствие углерода, входящего в состав органических молекул. Микроструктура ПЭО-покрытия характеризуется порами различного диаметра, которые могут быть использованы в качестве микрорезервуара для ингибитора.

По данным элементного анализа (Таблица 3.5), в составе покрытий фиксируется большое количество кислорода, за счет присутствия оксидных компонент керамиподобного слоя, формируемого в процессе ПЭО. После обработки ингибитором на поверхности покрытия отмечается значительное содержание углерода. Присутствие магния в составе ПЭО-слоя обусловлено реакцией ионов Mg^{2+} , выделяющихся из подложки при оксидировании сплава, с компонентами электролита с образованием магниесодержащих соединений. Такие элементы, как фтор, натрий, фосфор, кальций и

кремний, также присутствуют в покрытии, поскольку входят в состав электролита, используемого для проведения процесса плазменного электролитического оксидирования. Следует отметить, что в результате импрегнации покрытий ингибитором коррозии в них происходит уменьшение концентраций Si, Ca, P, Na, Mg, F и O (основных элементов матрицы ПЭО-покрытия), обусловленное наличием органического соединения в порах и на поверхности покрытия (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Содержание элементов (в ат.%) на поверхности сформированных защитных слоев на магниевом сплаве МА8

Элемент	CaP	CaP-ФУМ	CaP-ГЛИ	CaP-ГЛЮ
O	48,8	38,9	43,1	41,2
C	–	33,0	25,6	29,2
F	14,1	8,4	8,6	8,3
Mg	12,6	7,0	7,7	7,2
Na	12,1	5,7	7,0	6,7
P	7,0	3,9	4,6	4,1
Ca	3,9	2,3	2,4	2,2
Si	1,5	0,8	1,0	1,1

На рисунке 3.23б представлены СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до и после обработки ингибитором коррозии. На данных изображениях отчетливо видна морфология сформированных покрытий. ПЭО-слой обладает высокой пористостью по всей толщине. Кислород и фосфор равномерно распределены по всей толщине защитного покрытия. Кремний, кальций, магний и натрий сконцентрированы ближе к поверхности покрытия во внешней части. Углерод обнаруживается в порах защитного покрытия вследствие его импрегнации ингибитором коррозии, а во внешней части – вследствие заполнения пор эпоксидной смолой в процессе пробоподготовки. Следует отметить, что визуально обработка образцов ингибитором коррозии не изменяет микроструктуру матрицы базового ПЭО-слоя.

После обработки поликапролактоном данных образцов была также изучена морфология и микроструктура сформированных слоев (Рисунок 3.24 а и б). СЭМ-изображения поверхности образцов (Рисунок 3.24а) свидетельствуют, что слой ПКЛ

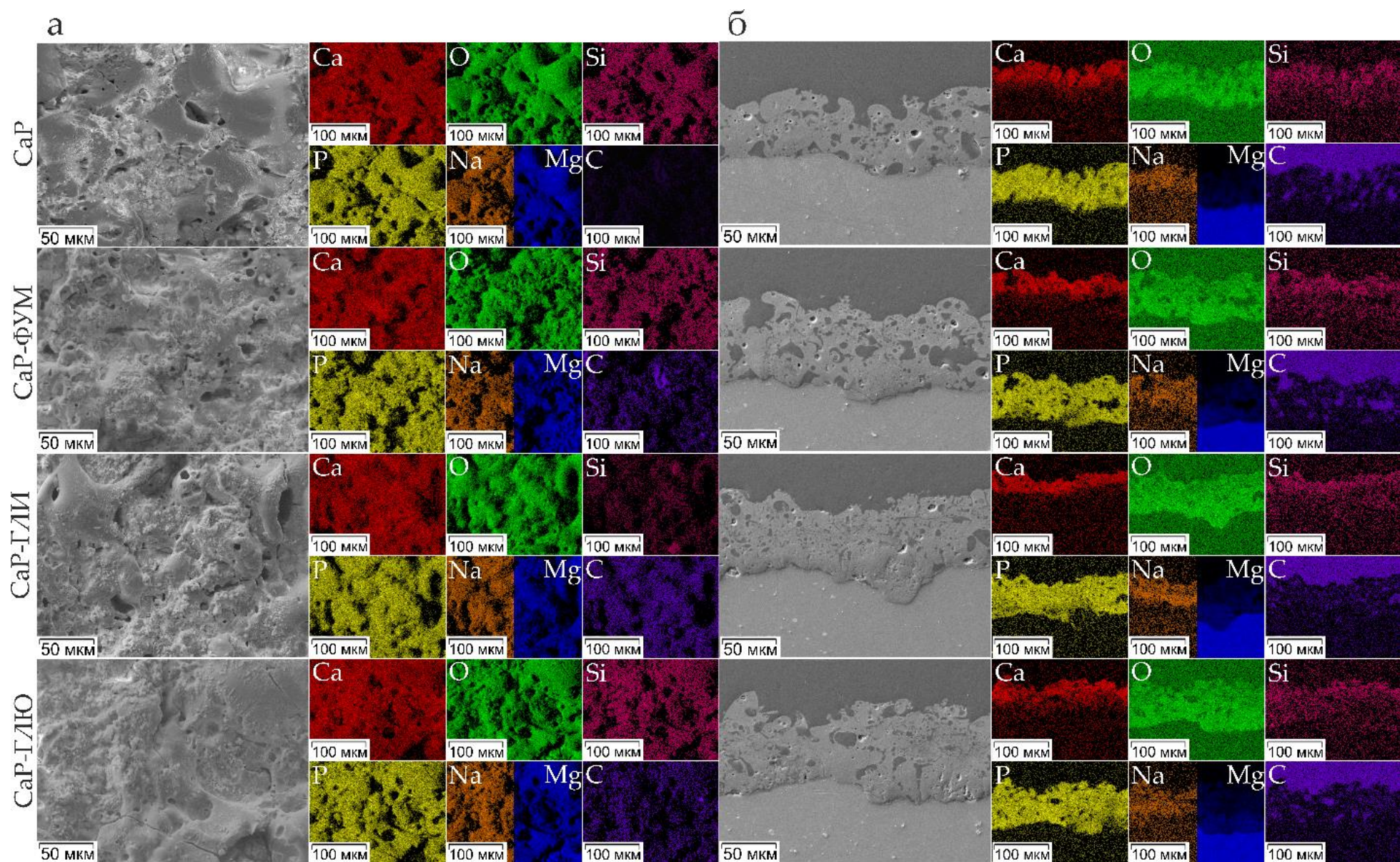


Рисунок 3.23 – СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поверхности (а) и поперечному сечению (б) образцов магниевого сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до и после обработки ингибитором коррозии

практически полностью покрывает сформированное базовое кальций-фосфатное ПЭО-покрытие. Следует отметить, что в процессе формирования покрытия на поверхности полимерного слоя возникли полости в результате испарения растворителя – дихлорметана.

Для образцов без ингибитора коррозии в составе покрытия (СаР-ПКЛ) и с ПЭО-слоем, пропитанным глюконатом натрия (СаР-ГЛЮ-ПКЛ), установлено, что поры в слое ПКЛ в высокой степени неоднородны по размерам. На поверхности полимерного слоя образцов, сформированных с добавлением фумарата (СаР-ФУМ-ПКЛ) и гликолята натрия (СаР-ГЛИ-ПКЛ), поры более однородные, но меньше по размерам. Показано, что диаметр пор на поверхности образца СаР-ФУМ-ПКЛ больше, чем для СаР-ГЛИ-ПКЛ. Таким образом, добавление ингибитора коррозии в состав ПЭО-матрицы может влиять на микроструктуру полимерного слоя, формируемого на поверхности образца.

СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов после обработки полимерным материалом (Рисунок 3.24б) показывают, что толщина полимерного слоя составляет порядка 50 мкм для всех образцов. Полимерный слой равномерно заполняет поры базового кальций-фосфатного ПЭО-покрытия (согласно распределению углерода по толщине защитного слоя). Анализ СЭМ-изображений поперечного шлифа позволил установить наличие пор не только на поверхности ПКЛ, но и в глубине полимерного материала. Все основные элементы, из которых состоит ПЭО-покрытие, были также зафиксированы ЭДС-анализом.

Методом РФА был установлен фазовый состав сформированных защитных покрытий (Рисунок 3.25). Согласно полученным данным, для всех кальций-фосфатных покрытий до и после обработки ингибитором коррозии (Рисунок 3.25а) определены фазы периклаза (оксид магния), гидроксиапатита и силиката натрия-кальция. Данные соединения были сформированы в процессе плазменного электролитического оксидирования при взаимодействии компонентов электролита и подложки магниевое сплава. Присутствие магния объясняется проникновением рентгеновских лучей до поверхности сплава.

На рисунке 3.25б представлены дифрактограммы образцов после обработки поликапролактоном. В составе покрытия установлены пики, соответствующие фазе поликапролактона. Следует отметить, что в результате нанесения слоя ПКЛ на РФА-спектрах образуется аморфное гало (в области от 10° до 15°). Для данных образцов

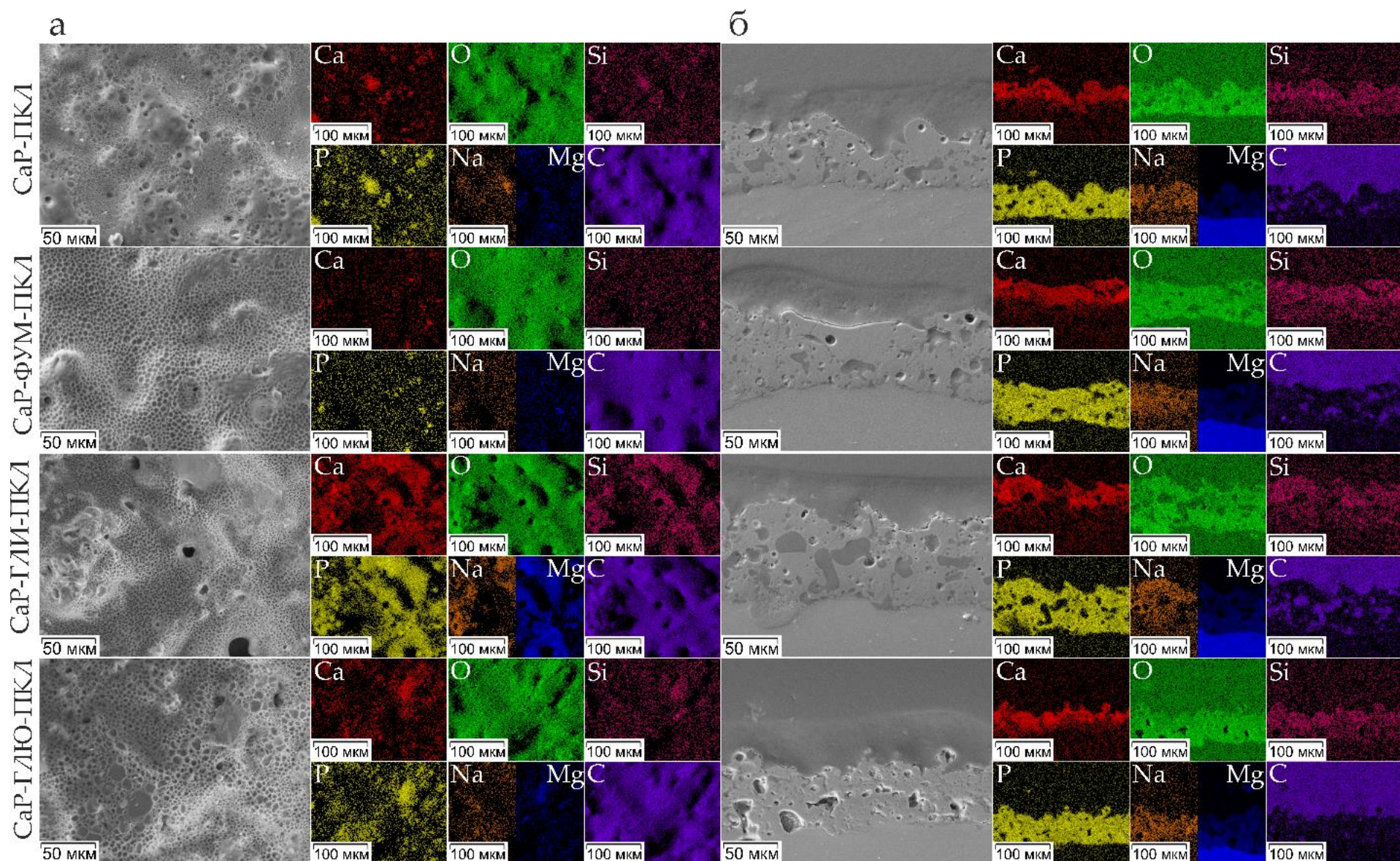


Рисунок 3.24 – СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поверхности (а) и поперечному сечению (б) образцов магниевого сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием после обработки ингибитором коррозии с последующим нанесением слоя поликапролактона

установлены и фазы оксида магния и гидроксиапатита. Тем не менее пики, отвечающие за данные компоненты покрытия, отличаются меньшей интенсивностью из-за наличия полимерного слоя. Заметим, что на РФА-диаграмме отсутствуют пики, соответствующие силикату натрия-кальция, что также связано с дополнительным защитным слоем полимера, который уменьшает интенсивность фаз, находящихся в слое ниже.

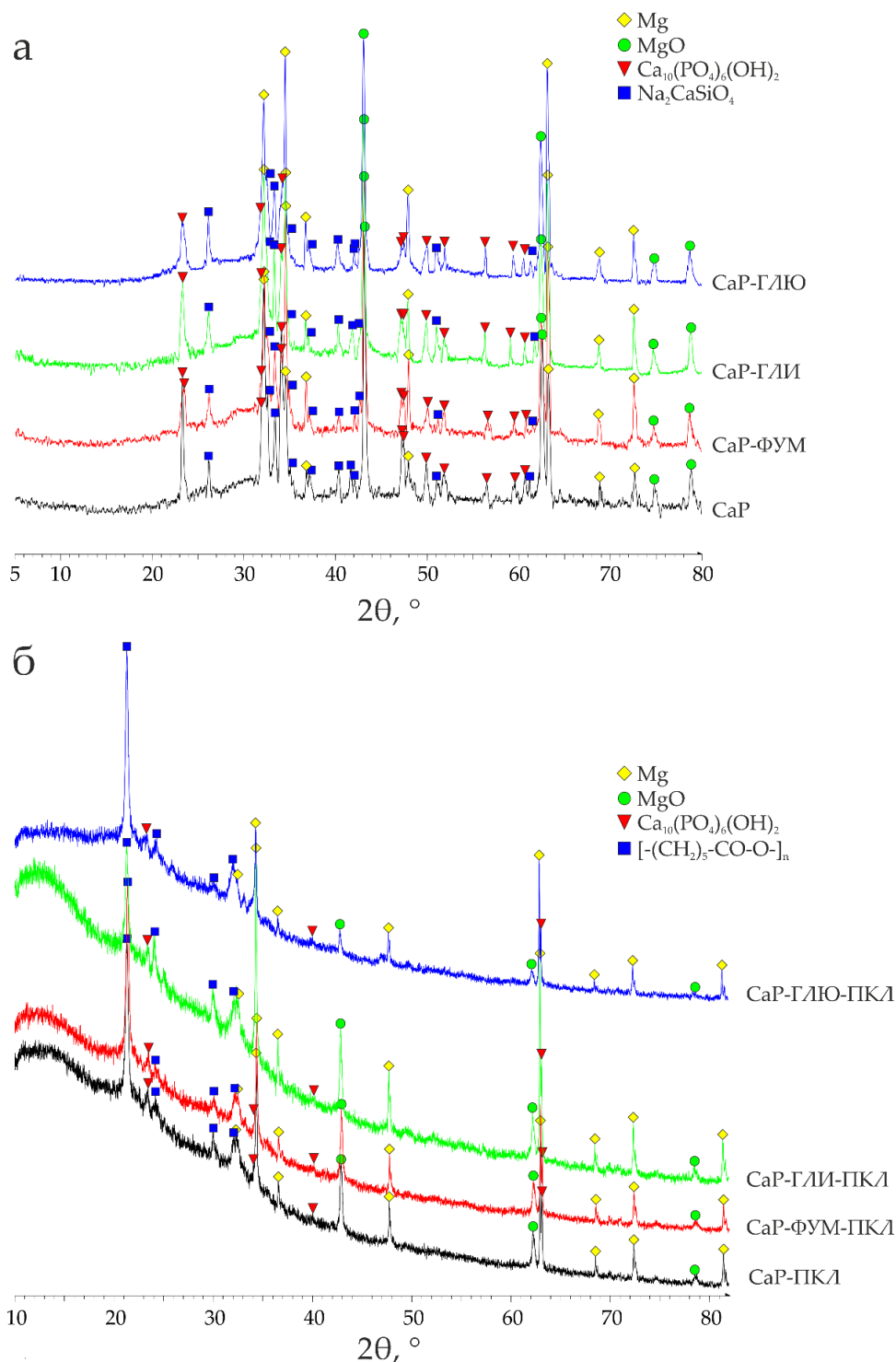


Рисунок 3.25 – Рентгенофазовый анализ образцов магниевого сплава МА8 с кальций-фосфатным покрытием до и после обработки ингибитором коррозии (а) с последующим нанесением полимерного материала (б)

На Рисунках 3.26 и 3.27 представлены обзорные спектры, а также спектры высокого разрешения, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, образцов с защитными кальций-фосфатными покрытиями до и после импрегнации ингибитором коррозии. Результаты расчетных параметров РФЭС-спектров представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Энергия связи электронов (эВ) и химический состав (ат.%, в скобках) покрытий, сформированных на поверхности магниевого сплава МА8, по результатам РФЭС (верхняя строка – до травления, нижняя – после)

Элемент	Состояние	Образец			
		CaP	CaP-ФУМ	CaP-ГЛИ	CaP-ГЛЮ
C (1s)	C–Ca	289,7 (3,1) 290,3 (2,2)	288,6 (2,8) 289,5 (1,0)	289,0 (6,2) 290,1 (2,1)	289,0 (4,0) 289,8 (1,6)
		286,8 (8,0) 286,7 (2,0)	286,9 (5,3) 286,7 (1,4)	286,4 (5,0) 286,7 (1,8)	287,0 (7,5) 287,4 (2,3)
	C–C	285,0 (13,9) 285,0 (4,0)	285,0 (27,3) 285,0 (9,2)	285,0 (21,6) 285,0 (10,3)	285,0 (22,0) 285,0 (8,8)
		– 283,0 (0,8)	– 283,0 (0,7)	283,4 (3,7) 283,4 (1,1)	284,1 (2,5) 282,8 (0,8)
O (1s)	Si–O, C–O	533,6 (6,0) 533,5 (6,4)	533,1 (5,2) 533,4 (5,4)	533,2 (8,5) 533,8 (5,6)	533,2 (13,0) 533,3 (9,3)
		531,6 (35,0) 531,7 (39,3)	531,6 (29,5) 532,0 (39,6)	531,6 (28,7) 532,0 (40,1)	531,6 (27,0) 531,8 (37,2)
Ca (2p)	Ca–O	347,5 (3,7) 348,4 (7,1)	347,5 (5,5) 348,1 (9,2)	347,6 (5,5) 348,1 (9,3)	347,5 (4,6) 348,1 (8,6)
		354,2 (1,2) 354,8 (3,1)	353,5 (1,3) 353,5 (2,2)	353,8 (1,0) 351,1 (3,2)	354,4 (0,8) 350,7 (2,0)
Mg (2p)	Mg ²⁺	51,8 (7,8) 51,2 (8,0)	51,0 (6,8) 51,5 (8,5)	51,1 (5,3) 51,3 (7,2)	51,9 (5,7) 51,0 (7,0)
P (2p)	P ⁵⁺	133,9 (5,8) 134,3 (10,2)	133,3 (8,8) 133,4 (10,9)	134,6 (8,8) 134,5 (8,1)	134,0 (6,4) 134,1 (11,5)
Si (2p)	Si–O	101,6 (1,2) 101,5 (1,7)	102,4 (1,9) 102,4 (2,7)	103,0 (1,0) 101,6 (2,2)	100,9 (1,3) 101,7 (1,9)
Na (1s)	Na ⁺	1071,3 (11,5) 1072,2 (11,6)	1071,5 (3,9) 1072,0 (7,1)	1071,6 (3,7) 1072,3 (7,0)	1071,5 (4,1) 1072,3 (7,0)
F (1s)	F–C, F–Ca	684,2 (2,8) 687,3 (3,6)	684,5 (1,7) 686,1 (2,1)	684,3 (1,0) 686,5 (2,0)	684,3 (1,1) 686,5 (2,0)

В составе всех покрытий до и после травления обнаружены углерод, кислород, кальций, кремний, фосфор, магний, натрий и фтор.

Углерод находится в четырех различных состояниях: в соединениях с кальцием, кислородом, углеродом и фосфором. В результате травления во всех образцах были

установлены данные формы углерода. В процессе плазменного электролитического оксидирования при формировании покрытия участвуют компоненты электролита, одним из которых является глицерофосфат кальция. При протекании плазменных разрядов происходят плазмохимические и термохимические реакции, в результате которых углерод может связываться с фосфором и кальцием непосредственно. Содержание алифатического углерода на поверхности образца СаР составляет 13,9 и 4,0 ат.% до и после травления соответственно. Образцы после обработки фумаратом, гликолятом или глюконатом натрия на поверхности содержат алифатический углерод в количестве 27,3, 21,6 и 22,0 ат.% соответственно. После травления верхнего слоя концентрации углерода снижаются до 9,2, 10,3 и 8,8 ат.% соответственно. Наличие бóльшего количества С–С по сравнению с образцом, не содержащим ингибитор коррозии, указывает на включение данного вещества в состав сформированного защитного покрытия.

Кислород в данных покрытиях связан с атомами кремния, магния, углерода и водорода. Количество кислорода в окружении атомов магния и водорода (от 27,0 до 40,1 ат.%) значительно больше, чем в связи с кремнием и углеродом (от 5,2 до 13,0 ат.%), это характерно для всех типов покрытий. Отметим, что для ингибиторсодержащих покрытий было зафиксировано меньшее количество кислорода в состоянии О–Н и О–Mg (характерных для соединений MgO и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в сравнении с образцом СаР. Это связано с присутствием ингибитора коррозии на поверхности базового ПЭО-слоя. После травления содержание кислорода в данном состоянии увеличивается вследствие удаления части ингибитора из состава покрытия.

Кальций обнаружен в виде соединений с кислородом и фтором. Относительное содержание формы Са–О варьирует от 3,7 до 9,3 ат.%, а формы Са–F – от 0,8 до 3,2 ат.%. Во всех покрытиях фиксируется магний в состоянии Mg^{2+} . Содержание данного элемента от образца к образцу изменяется незначительно – от 5,3 до 8,5 ат.%.

Фосфор в степени окисления +5 обнаружен во всех типах покрытий. Его относительное содержание на поверхности составляет 5,8–8,8 ат.%. После травления аргоном его концентрация увеличивается и составляет 8,1–11,5 ат.%.

Концентрация кремния в покрытиях невысокая (его содержание фиксируется в пределах 1,0–2,7 ат.%), поскольку основным компонентом электролита является глицерофосфат кальция в концентрации 25 г/л, что существенно меньше концентрации метасиликата натрия (7 г/л). Натрий в покрытии, не импрегнированном ингибитором

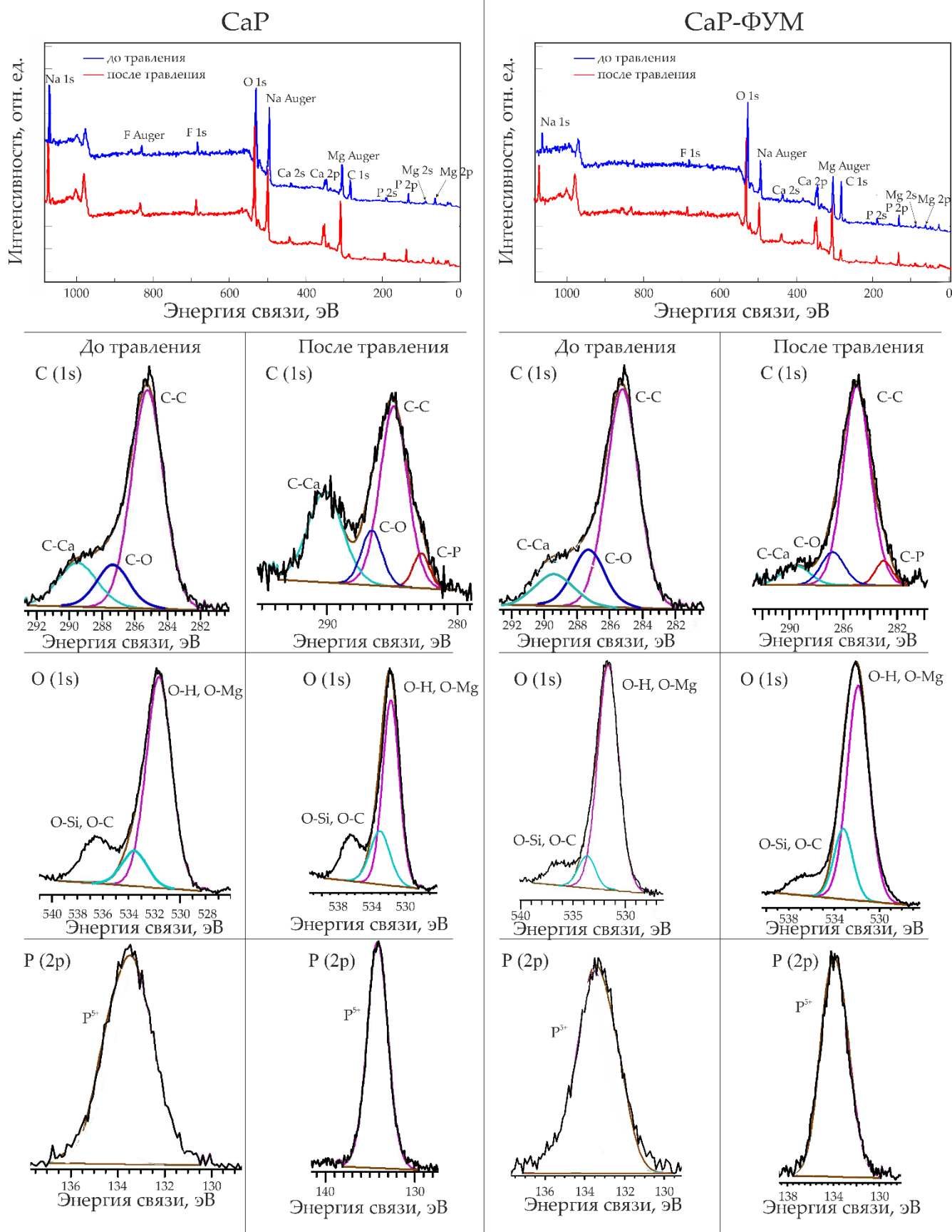
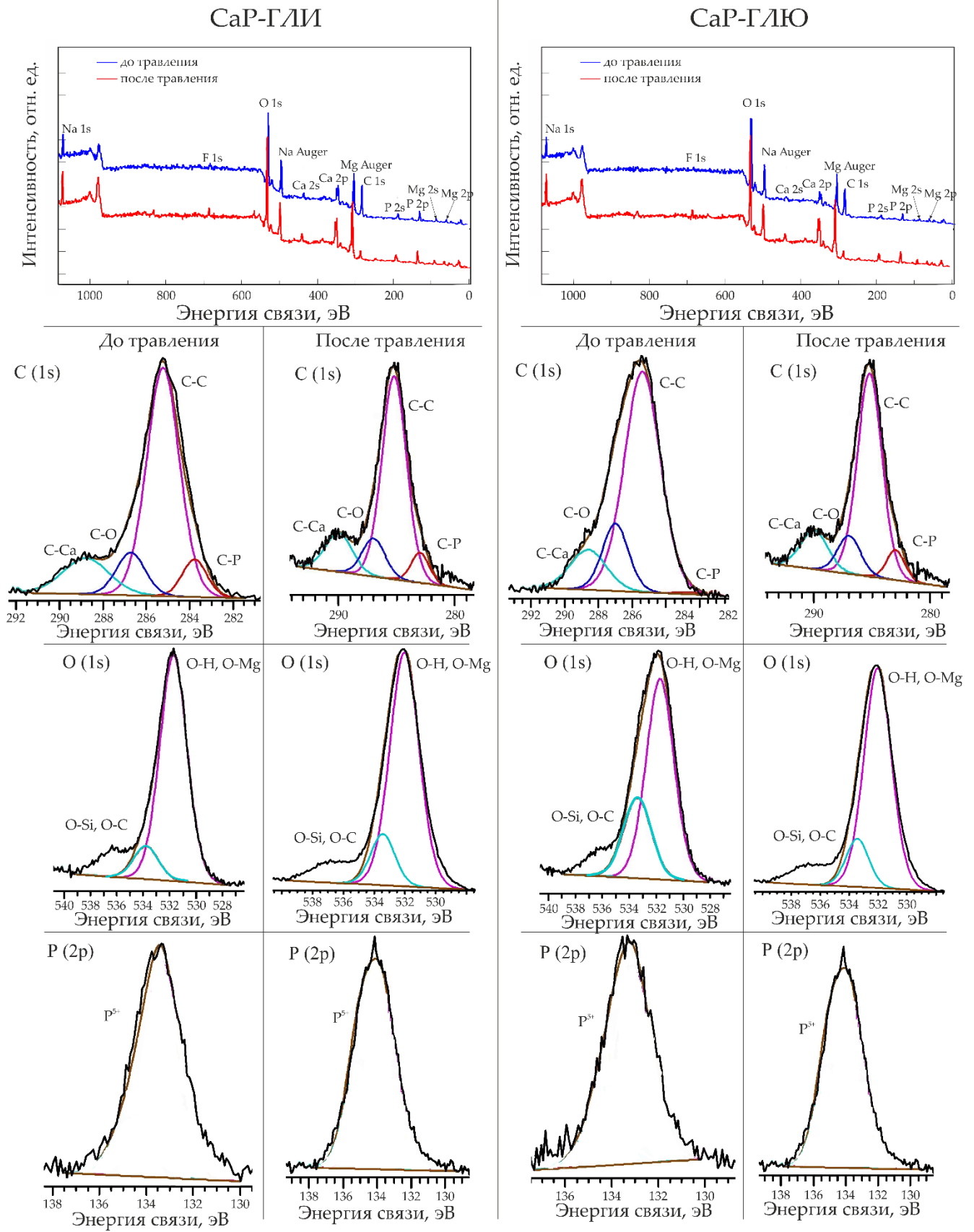


Рисунок 3.26 – Обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C (1s), O (1s), P (2p) для образцов магниевого сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до и после обработки фумаратом натрия (0,1 М)



коррозии, содержится в большом количестве (11,5 ат.%), однако после обработки ингибитором его содержание уменьшается до 3,7–7,1 ат.%. Также в покрытиях присутствует фтор в количестве 1,0–3,6 ат.%.

Таким образом, в результате РФЭС-анализа установлен химический состав покрытий, включая присутствие ингибитора коррозии в составе защитного слоя.

На рисунке 3.28 представлены спектры комбинационного рассеяния, записанные для образцов с кальций-фосфатным ПЭО-покрытием, импрегнированным ингибитором коррозии (фумаратом, гликолятом или глюконатом натрия). Для сравнения полученных результатов представлен спектр КР для ПЭО-покрытия, не содержащего ингибитор коррозии.

Для всех защитных слоев отмечается наличие полос при 420, 583, 838 и 940 см^{-1} . Полосы средней интенсивности при 420 см^{-1} и 583 см^{-1} относятся к симметричным (ν_2) и асимметричным (ν_4), соответственно, деформационным колебаниям группы PO_4^{3-} в гидроксиапатите [23,145]. Сильная полоса при 940 см^{-1} связана с симметричными валентными колебаниями (ν_1) PO_4^{3-} в гидроксиапатите [145]. Пик при 838 см^{-1} обусловлен присутствием силикатов в тетраэдрической конфигурации [146,147]. Широкий пик при 420 см^{-1} также связан с деформационными колебаниями связи (O–Si–O) в силикате натрия-кальция ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$) [148,149], входящего в состав матрицы ПЭО-покрытия.

Для покрытий, импрегнированных ингибитором коррозии, можно отметить наличие специфических пиков, связанных с колебаниями связей в молекулах карбоксилатов. Учитывая наличие схожих функциональных групп в структуре молекул исследованных карбоксилатов, в спектрах комбинационного рассеяния, полученных с различных ингибиторсодержащих покрытий, наблюдаются близкие по волновому числу полосы. Пики в области 114–166 см^{-1} относятся к торсионным колебаниям скелетных связей $\tau(\text{C}–\text{C})$ в молекулах ингибиторов [131,132,134]. В области 880–896 см^{-1} обнаружены характеристические полосы, связанные с валентными колебаниями связей $\nu(\text{C}–\text{C})$ и валентными колебаниями $\nu(\text{C}–\text{H})$ в молекулах карбоксилатов [131–133]. Полосы в области 1232–1293 см^{-1} соотносятся с деформационными ножничными колебаниями $\delta(\text{O}=\text{C}–\text{O})$ (для гликолята натрия: 1232 см^{-1}); валентными $\nu(\text{C}–\text{O})$ и деформационными $\delta(\text{C}–\text{O})$, $\delta(\text{C}–\text{H})$ колебаниями (для фумарата натрия: 1293 см^{-1}), а также с деформационными колебаниями $\delta(\text{COH})$ и $\delta(\text{OCH})$ (для глюконата натрия: 1268 см^{-1}) [131,132,134,136]. Полосы, отвечающие за асимметричные валентные колебания

карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ (для глюконата натрия: 1386 см^{-1}), деформационные ножничные колебания $\delta(\text{CH}_2)$ и $\delta(\text{C-O})$ (для гликолята натрия: 1428 см^{-1} , для фумарата натрия: 1422 см^{-1}), находятся в области $1386\text{--}1428 \text{ см}^{-1}$ [131–134,136]. При 1123 см^{-1} обнаружен пик, характерный только для спектра образца с глюконатсодержащим покрытием. Данная полоса относится к деформационным колебаниям связи $\delta(\text{C-C-H})$ [134,136].

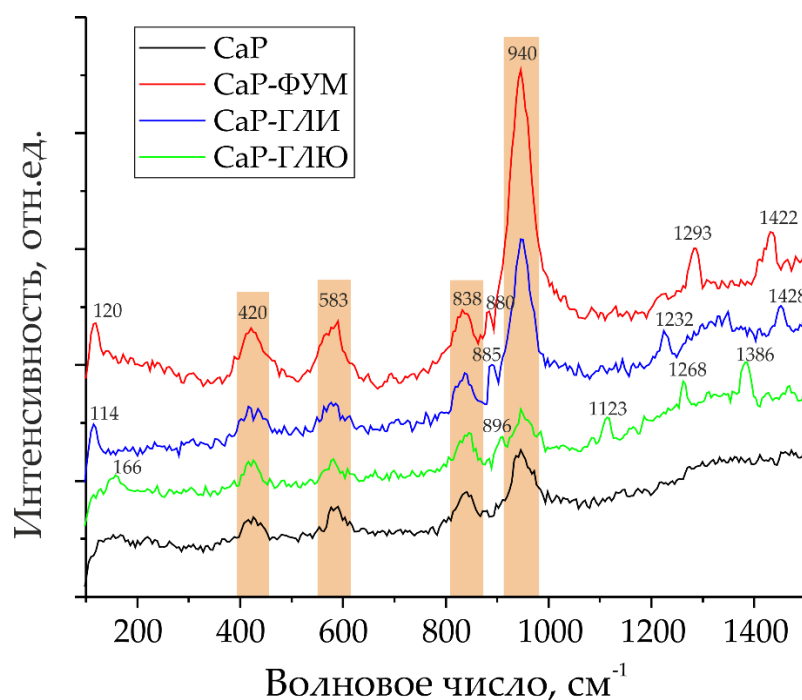


Рисунок 3.28 – Спектры комбинационного рассеяния для образцов с кальций-фосфатным покрытием до и после импрегнации фумаратом, гликолятом или глюконатом натрия

3.2.2 Скорость коррозии

Для определения эффективности ингибиторов в составе покрытий был проведен ряд исследований, направленных на изучение коррозионной стойкости и электрохимических характеристик сформированных композиционных покрытий. На Рисунке 3.29 отражены экспериментальные данные, полученные при изучении скорости коррозии образцов с покрытиями в 0,9% растворе NaCl.

Нормированный объем выделившегося водорода увеличивается в ряду CaP-ФУМ-ПКЛ→CaP-ГЛИ-ПКЛ→CaP-ГЛЮ-ПКЛ→CaP-ПКЛ. После 7 сут выдержки значение данного параметра для образца, обработанного фумаратом натрия, не превышало $0,40 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}$. Рассчитанная скорость коррозии для образца CaP-ФУМ-ПКЛ составила $P_W = 0,21 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,12 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$. Образец с покрытием без ингибитора коррозии

проявил наибольшую коррозионную активность: объем выделения водорода для CaP-ПКЛ ($0,58 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}$) оказался больше, чем для CaP-ГЛЮ-ПКЛ ($0,45 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}$) и для CaP-ГЛИ-ПКЛ ($0,42 \text{ мл}\cdot\text{см}^{-2}$). Таким образом, для образца CaP-ПКЛ скорость коррозии оказалась наибольшей ($P_W = 0,29 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,18 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$). Гликолят и глюконат натрия в составе ПЭО-покрытия способствуют уменьшению скорости коррозионной деградации образцов: для CaP-ГЛИ-ПКЛ: $P_W = 0,22 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,13 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, для CaP-ГЛЮ-ПКЛ – $P_W = 0,23 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, $P_H = 0,14 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$.

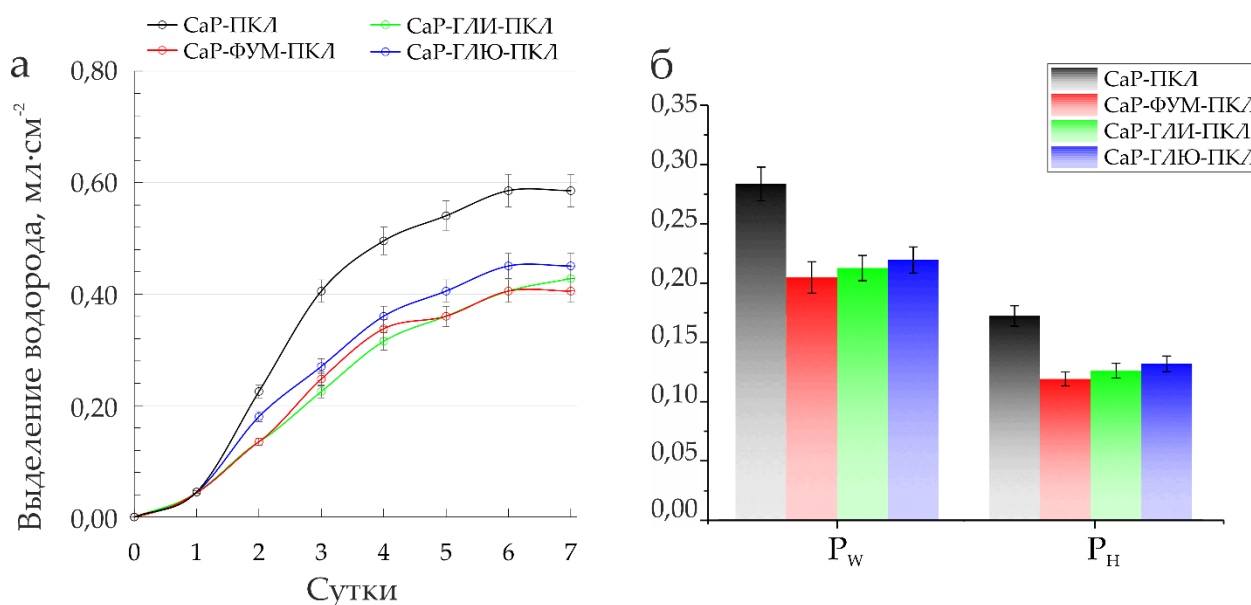


Рисунок 3.29 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца (а), в процессе 7 сут выдержки в 0,9% растворе NaCl образцов с покрытием, содержащим ингибитор коррозии (фумарат натрия, гликолят натрия, глюконат натрия) и полимер, а также данные по скорости коррозии (б), оцененные гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами, после 7 сут выдержки. Для сравнения представлены данные для полимерсодержащего покрытия без ингибитора

3.2.3 Электрохимические свойства покрытий

Результаты электрохимических испытаний образцов в 0,9% растворе NaCl представлены на Рисунках 3.30–3.32 и в Таблицах 3.7, 3.8. Моделирование импедансных спектров было проведено с использованием эквивалентной электрической схемы, представленной сопротивлением электролита R_s и двух последовательно-параллельно соединенных R – CPE элементов (см. вставки рисунков 3.30, 1а и 3.31, 1а). Элемент постоянного сдвига фазы использовался вместо идеального конденсатора, ввиду неоднородности защитного слоя. Элементы R_1 – CPE_1 отвечают за сопротивление внешнего пористого слоя (включая ингибитор коррозии и полимер) и геометрическую

емкость всего покрытия. Элементы R_2 – CPE_2 определяют сопротивление и емкость внутренней беспористой части покрытия.

Анализ расчетных параметров элементов ЭЭС для защитных покрытий без полимера (Таблица 3.7) показывает, что параметр Q_1 (предэкспоненциальный коэффициент CPE) увеличивается в течение 24 ч выдержки для СаР с 0,64 до 5,05 мкСм·см⁻²·сⁿ; для СаР-ФУМ с 1,77 до 3,91; для СаР-ГЛИ с 1,11 до 2,61; для СаР-ГЛЮ с 0,99 до 3,25 мкСм·см⁻²·сⁿ), что свидетельствует о возможной частичной деградации данных покрытий. Наибольшее изменение данного параметра, т.е. более интенсивная степень деградации защитного слоя, установлено для образца с базовым покрытием без ингибитора (СаР). Величина параметра Q_2 превосходит значение Q_1 , что обусловлено меньшей толщиной беспористой части защитного покрытия в сравнении с пористой. Параметр n_1 для всех исследуемых образцов изменяется в области 0,4–0,5, что указывает на вклад диффузионных ограничений в процесс переноса заряда. Параметр n_2 изменяется в небольшом диапазоне значений, определяющем емкостной характер CPE . Значение сопротивления беспористого слоя существенно превосходит значение данного параметра для пористого слоя всех типов исследуемых покрытий. Это говорит о большем вкладе внутреннего подслоя в обеспечение высоких барьерных свойств защитного покрытия. Суммарное значение сопротивлений внешнего и внутреннего слоев покрытия R_1+R_2 (поляризационное сопротивление) увеличивается в результате импрегнации покрытия ингибитором коррозии (Рисунок 3.32). Значение R_1+R_2 возрастает в ряду СаР→СаР-ГЛЮ→СаР-ГЛИ→СаР-ФУМ.

Анализ импедансных спектров приводит к выводу о положительном влиянии полимера на защитные свойства ингибиторсодержащих покрытий. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц, для покрытий, обработанных поликапролактоном (Рисунок 3.31), выше, чем у покрытий, содержащих в своем составе только ингибитор коррозии (Рисунок 3.30). Значения Q для полимерсодержащих образцов–изменяются в течение выдержки, что указывает на эволюцию морфологии защитных слоев в результате внедрения полимера в поры после обработки поликапролактоном. Величина предэкспоненциального коэффициента CPE для полимерсодержащих образцов в результате 24 ч выдержки в коррозионной среде изменяется незначительно, что указывает на высокую стабильность защитного покрытия.

Таблица 3.7 – Изменение параметров элементов ЭЭС для образцов с защитными покрытиями, сформированными на магниевом сплаве МА8, в течение выдержки в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	$Q_1 \cdot 10^6$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_2 \cdot 10^6$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
CaP						
1	0,64	0,459	130	10,1	0,899	8647
12	1,73	0,500	132	16,7	0,879	10197
24	5,05	0,442	137	14,9	0,895	8745
CaP-ПКЛ						
1	1,82	0,425	170	10,8	0,812	10515
12	1,53	0,468	182	9,25	0,838	10211
24	1,36	0,471	175	9,67	0,875	9236
CaP-ФУМ						
1	1,77	0,411	104	10,5	0,877	13402
12	3,10	0,439	112	10,8	0,899	14406
24	3,91	0,362	113	11,1	0,897	16084
CaP-ФУМ-ПКЛ						
1	2,51	0,473	321	6,65	0,813	22299
12	1,62	0,511	272	9,82	0,829	21061
24	1,04	0,536	282	10,5	0,826	21693
CaP-ГЛИ						
1	1,11	0,448	116	5,05	0,872	12715
12	2,24	0,411	106	8,72	0,922	11050
24	2,61	0,381	110	9,01	0,924	12205
CaP-ГЛИ-ПКЛ						
1	0,57	0,546	191	8,45	0,864	18439
12	0,56	0,544	201	9,08	0,875	18019
24	0,70	0,529	227	9,57	0,881	16810
CaP-ГЛЮ						
1	0,99	0,496	141	10,2	0,874	12034
12	2,39	0,390	115	9,39	0,923	10857
24	3,25	0,333	116	9,56	0,925	11107
CaP-ГЛЮ-ПКЛ						
1	0,66	0,537	201	7,65	0,838	13061
12	1,03	0,479	342	11,1	0,813	10856
24	1,14	0,473	344	11,0	0,811	10976

Рисунок 3.30 – Импедансные спектры, регистрируемые в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl образцов магниевое сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до (I) и после обработки фумаратом (II), гликолятом (III) и глюконатом (IV) натрия. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Рисунок 3.31 – Импедансные спектры, регистрируемые в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl образцов магниевового сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до (I) и после обработки фумаратом (II), гликолятом (III) и глюконатом (IV) натрия с последующим нанесением слоя поликапролактона. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Величина поляризационного сопротивления R_1+R_2 (Рисунок 3.32) стала выше для всех образцов после обработки полимером (максимальное увеличение в 1,7 раза зафиксировано для CaP-ФУМ-ПКЛ). Этот параметр у покрытий, содержащих ингибитор коррозии и полимер, практически не изменяется в течение 24 ч выдержки в коррозионной среде, что связано с отсутствием процессов деградации защитного слоя. Наиболее высокие антикоррозионные свойства зафиксированы для образца CaP-ФУМ-ПКЛ (значение R_1+R_2 после 24 ч выдержки составило 21 975 Ом·см²).

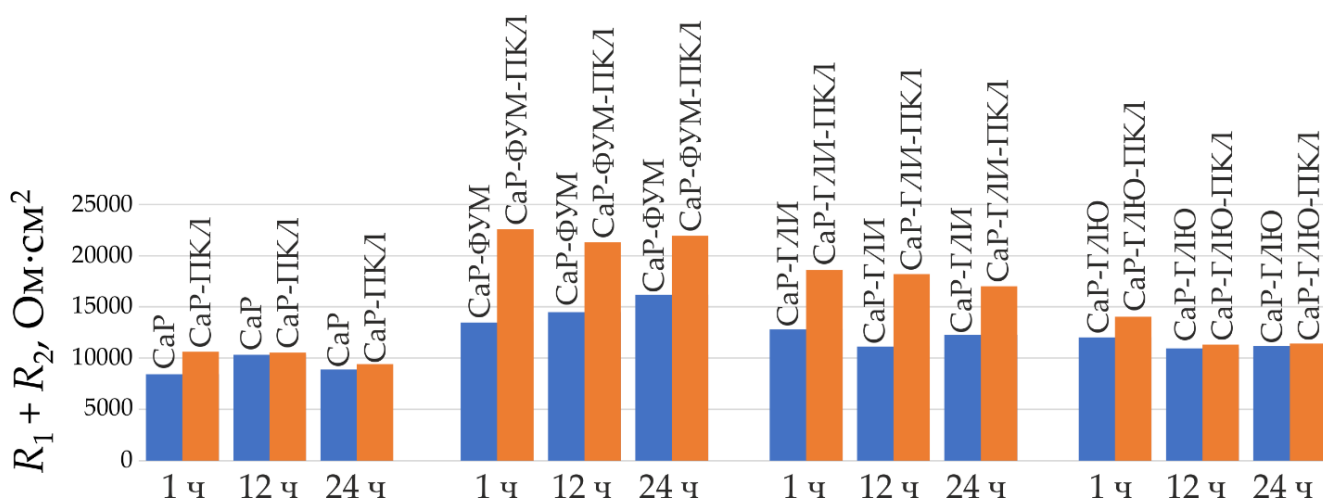


Рисунок 3.32 – Изменение поляризационного сопротивления (R_1+R_2) образцов из сплава МА8 с защитными покрытиями в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl

В Таблице 3.8 и на Рисунке 3.33 представлены результаты, полученные методом потенциодинамической поляризации для образцов после 15 мин и 24 ч выдержки в физиологическом растворе. Введение ингибитора коррозии способствует снижению плотности тока коррозии. Максимальное снижение зафиксировано для покрытия, содержащего фумарат натрия: с $4,9 \cdot 10^{-6}$ А/см² для CaP до $3,1 \cdot 10^{-7}$ А/см² для CaP-ФУМ. После 24 ч выдержки значения плотности тока коррозии, как и после 15 мин выдержки, уменьшаются в ряду образцов CaP-ФУМ→CaP-ГЛИ→CaP-ГЛЮ→CaP. К концу времени выдержки значения I_C увеличиваются, что указывает на частичную деградацию защитного слоя.

Полимерная обработка, как видно из Таблицы 3.8, приводит к снижению плотности тока коррозии для всех исследованных систем, однако ее влияние на стабильность защитных свойств во времени различается. Полимер для покрытий выполняет не только барьерную, но и стабилизирующую функцию: если без полимерной обработки плотность тока коррозии после 24 ч выдержки возрастает в несколько раз по сравнению с 15-

минутной выдержкой, то после нанесения полимера она остается практически на том же уровне или даже снижается. Это свидетельствует о том, что полимерный слой затрудняет доступ хлорид-ионов к поверхности магния и тормозит деградацию нижележащего слоя.

Так для системы СаР-ГЛЮ полимерная обработка оказывается эффективной. Если без полимера плотность тока коррозии после 24 ч выдержки увеличилась с $1,1 \cdot 10^{-6}$ до $3,1 \cdot 10^{-6}$ А/см², что указывает на прогрессирующую деградацию кальций-фосфатного слоя, то после нанесения ПКЛ она не только остается ниже начального значения для необработанного образца, но и снижается с $8,3 \cdot 10^{-7}$ до $3,3 \cdot 10^{-7}$ А/см². Такой характер изменения говорит о том, что полимер не просто создает дополнительный барьер, но и стабилизирует систему СаР-ГЛЮ, подавляя развитие коррозионных процессов во времени.

Таблица 3.8 – Электрохимические характеристики образцов магниевого сплава МА8 с защитными покрытиями, установленные методом ПДП, после 15 мин и 24 ч выдержки в коррозионной среде

Образец	E_c , В отн. Ag/AgCl	I_c , А/см ²	β_a , мВ/декада	β_c , мВ/декада
15 мин выдержки				
СаР	–1,45	$4,9 \cdot 10^{-6}$	53,4	102,4
СаР-ФУМ	–1,51	$3,1 \cdot 10^{-7}$	140,1	128,1
СаР-ГЛИ	–1,49	$7,2 \cdot 10^{-7}$	67,2	146,9
СаР-ГЛЮ	–1,59	$1,1 \cdot 10^{-6}$	236,6	161,7
СаР-ПКЛ	–1,45	$9,3 \cdot 10^{-7}$	77,9	144,4
СаР-ФУМ-ПКЛ	–1,42	$1,6 \cdot 10^{-7}$	127,4	141,3
СаР-ГЛИ-ПКЛ	–1,45	$3,5 \cdot 10^{-7}$	164,7	172,6
СаР-ГЛЮ-ПКЛ	–1,59	$8,3 \cdot 10^{-7}$	339,2	286,6
24 ч выдержки				
СаР	–1,37	$5,2 \cdot 10^{-6}$	129,1	135,7
СаР-ФУМ	–1,43	$1,2 \cdot 10^{-6}$	491,6	157,2
СаР-ГЛИ	–1,44	$2,6 \cdot 10^{-6}$	225,8	156,2
СаР-ГЛЮ	–1,41	$3,1 \cdot 10^{-6}$	336,5	160,3
СаР-ПКЛ	–1,45	$4,2 \cdot 10^{-7}$	558,8	212,5
СаР-ФУМ-ПКЛ	–1,40	$2,1 \cdot 10^{-7}$	348,9	214,7
СаР-ГЛИ-ПКЛ	–1,43	$2,5 \cdot 10^{-7}$	586,8	224,6
СаР-ГЛЮ-ПКЛ	–1,44	$3,3 \cdot 10^{-7}$	508,4	230,4

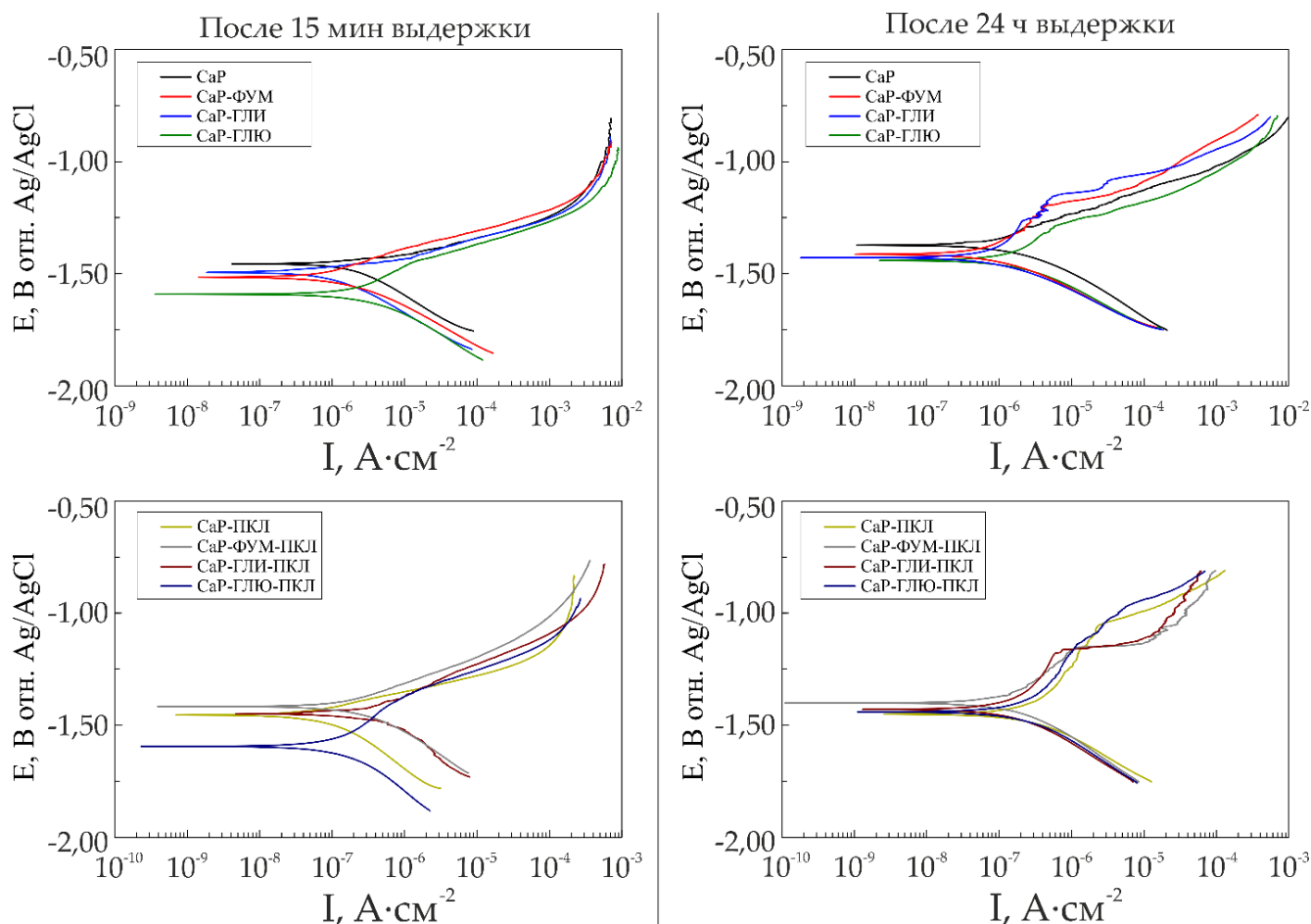


Рисунок 3.33 – Потенциодинамические поляризационные кривые, записанные после 15 мин и 24 ч выдержки образца в 0,9% растворе NaCl

Как видим, среди образцов магниевового сплава МА8 с ингибиторсодержащими покрытиями, обработанными полимером, наиболее высокие защитные свойства зафиксированы для CaP-ФУМ-ПКЛ. Это подтверждает данные, полученные методом ЭИС и волюмометрии.

На Рисунках 3.34–3.36 и в Таблице 3.9 представлены результаты электрохимических исследований, проведенных на магниевом сплаве Mg–0,8Ca. Согласно полученным данным, для данного сплава отмечается та же тенденция в действии ингибиторов, что и для сплава МА8. Самыми высокими значениями модуля импеданса на низкой частоте обладают покрытия, содержащие фумарат натрия: $|Z|_{f=0,1\text{Гц}} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для покрытия без полимера и $|Z|_{f=0,1\text{Гц}} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для покрытия с ингибитором и полимером после 1 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl. Значение модуля импеданса, зафиксированное для сплава с базовым кальций-фосфатным покрытием без ингибитора и полимера (для сравнения) – $8,3 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Практически для всех ингибиторсодержащих образцов сплава Mg–0,8Ca изменения параметров Q и n в процессе

выдержки в коррозионно-активной среде незначительные, что указывает на высокую электрохимическую стабильность сформированных защитных систем.

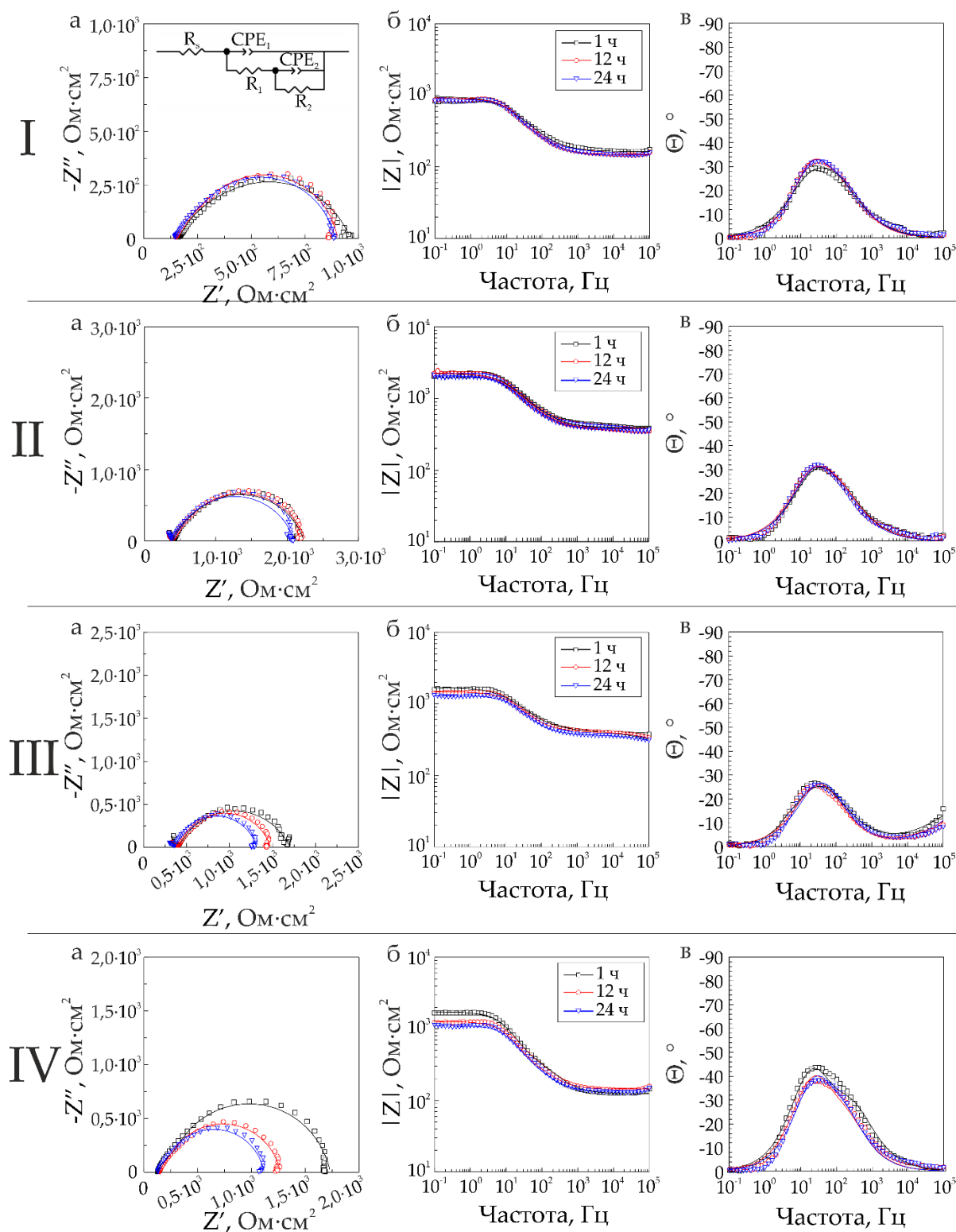


Рисунок 3.34 – Импедансные спектры, регистрируемые при выдержке в 0,9% растворе NaCl образцов магниевого сплава Mg–0,8Ca с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до (I) и после обработки фумаратом (II), гликолятом (III) и глюконатом (IV) натрия. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Рисунок 3.35 – Импедансные спектры, регистрируемые при выдержке в 0,9% растворе NaCl образцов магниевового сплава Mg–0,8Ca с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием до (I) и после обработки фумаратом (II), гликолятом (III) и глюконатом (IV) натрия с последующим нанесением слоя поликапролактона. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б, в). Символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые

Таблица 3.9 – Изменение параметров элементов ЭЭС для образцов с защитными покрытиями на магниевом сплаве Mg–0,8Ca в течение времени выдержки в 0,9% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	$Q_1 \cdot 10^6$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_2 \cdot 10^6$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
СаР ²						
1	10,3	0,910	198	18,5	0,937	530
12	10,5	0,924	199	19,5	0,951	534
24	11,3	0,919	202	20,8	0,940	507
СаР-ПКЛ ²						
1	6,86	0,789	2319	8,13	0,896	2693
12	7,76	0,940	1474	8,59	0,928	2796
24	2,14	0,946	301	10,9	0,795	2446
СаР-ФУМ ²						
1	4,08	0,889	319	11,5	0,840	1493
12	5,79	0,860	359	9,44	0,870	1485
24	6,26	0,860	359	8,46	0,919	1345
СаР-ФУМ-ПКЛ ²						
1	1,48	0,842	1287	3,90	0,738	40 207
12	1,91	0,579	1311	5,38	0,801	36 703
24	3,71	0,594	634	4,69	0,830	34 240
СаР-ГЛИ ²						
1	0,58	0,547	416	22,2	0,792	1268
12	1,01	0,496	421	20,9	0,824	1058
24	2,82	0,428	395	17,2	0,866	924
СаР-ГЛИ-ПКЛ ²						
1	3,88	0,918	6870	6,85	0,877	14 546
12	2,71	0,944	4942	6,40	0,829	14 877
24	2,51	0,857	4202	4,14	0,826	12 768
СаР-ГЛЮ ²						
1	14,5	0,812	258	77,9	0,921	1363
12	7,75	0,928	253	15,8	0,918	874
24	4,44	0,986	127	20,3	0,867	859
СаР-ГЛЮ-ПКЛ ²						
1	13,2	0,931	6040	43,9	0,651	6584
12	11,3	0,929	4293	34,8	0,454	8307
24	10,1	0,896	4736	34,1	0,459	6612

На Рисунке 3.36 отражено изменение значений поляризационного сопротивления, рассчитанного для защитных покрытий на сплаве Mg–0,8Ca.

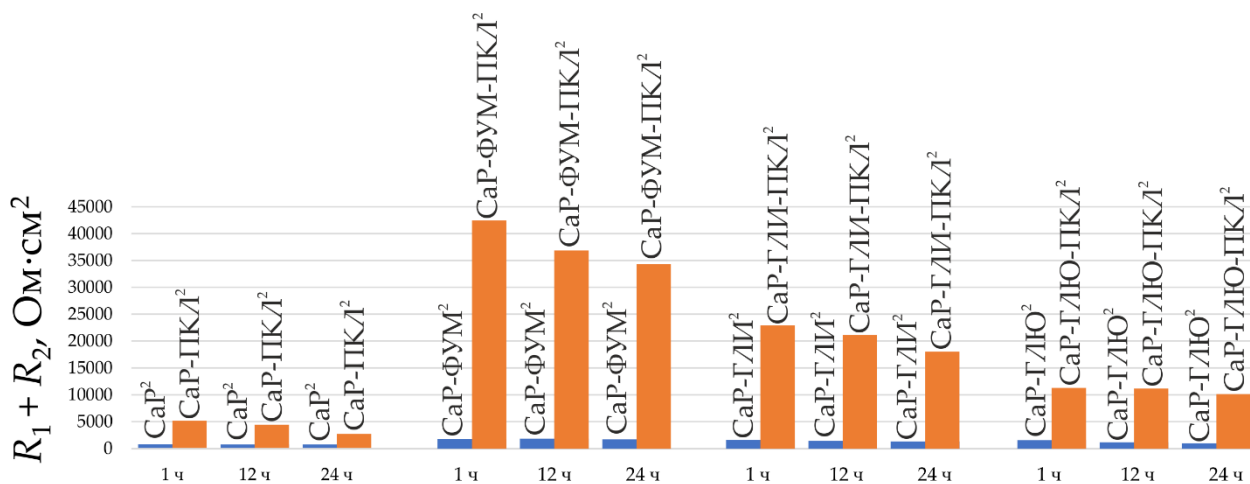


Рисунок 3.36 – Изменение поляризационного сопротивления (R_1+R_2) образцов из магниевого сплава Mg–0,8Ca с защитным покрытием в процессе выдержки в 0,9% растворе NaCl

Добавление полимерного слоя значительно улучшает защитные характеристики сформированных на сплаве Mg–0,8Ca покрытий. В течение всего времени выдержки происходит снижение поляризационного сопротивления, связанного с процессами коррозионной деградации покрытия. Наиболее высокие антикоррозионные характеристики после 24 ч выдержки были по-прежнему зафиксированы для образца CaP-ФУМ-ПКЛ² ($R_1+R_2 = 34\,874\text{ Ом}\cdot\text{см}^2$). Значение R_1+R_2 увеличивается в ряду образцов в порядке CaP-ПКЛ²→CaP-ГЛЮ-ПКЛ²→CaP-ГЛИ-ПКЛ²→CaP-ФУМ-ПКЛ².

3.2.4 Локальное электрохимическое поведение

На Рисунках 3.37, 3.38 представлены результаты экспериментов по определению уровня защитных свойств ингибиторсодержащих покрытий с поликапролактоном на микроуровне при выдержке образцов в 0,05 М растворе NaCl.

Перед испытаниями в покрытиях в двух точках были искусственно созданы дефекты. После 1 ч выдержки в растворе на поверхности наблюдается образование катодных (синяя область) и анодных (красная область) участков (SVET-карты, Рисунок 3.37) вблизи сформированных дефектов. Поскольку участки поверхности сплава находятся в непосредственном контакте с электролитом, для всех образцов на начальном этапе выдержки фиксируется высокая электрохимическая активность в области искусственно созданного дефекта, несмотря на то что исходный уровень интенсивности

процесса коррозии у образцов с покрытиями различен. Для всех ингибиторсодержащих покрытий установлена меньшая электрохимическая активность, чем для сплава с кальций-фосфатным покрытием без ингибитора с поликапролактоном.

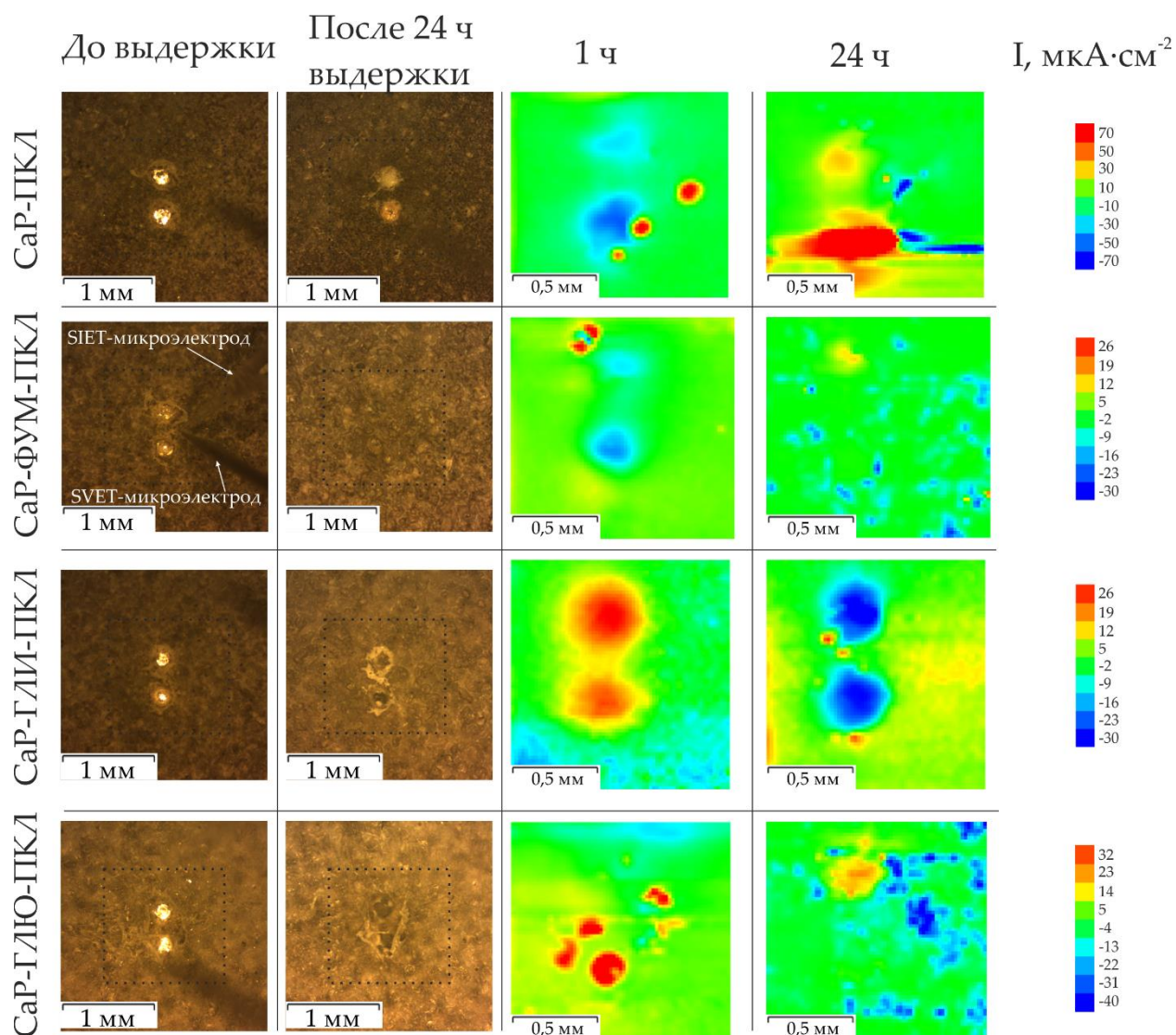


Рисунок 3.37 – Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов из магниевого сплава МА8 с полимерсодержащими покрытиями без ингибитора, с фумаратом натрия, гликолятом натрия и глюконатом натрия после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. На покрытиях предварительно создан двухточечный дефект

Самый низкий уровень электрохимической активности фиксируется уже на ранних этапах на поверхности образца CaP-ФУМ-ПКЛ. Через 24 ч в присутствии фумарата натрия, согласно анализу данных по распределению локальной плотности тока, происходит практически полное заживление дефектной зоны. Гликолят натрия в составе покрытия также снижает интенсивность коррозионной деградации материала, но в меньшей степени, чем фумарат. В присутствии гликолята после 24 ч выдержки зона

двухточечного дефекта становится практически полностью катодной по отношению к остальной части исследуемой области, что обусловлено протеканием реакций по уравнениям 3.2 и 3.3. Тем не менее рядом с катодной областью установлено наличие небольших по размеру анодных участков, свидетельствующих о протекании процесса растворения магниевового сплава. Для образца с глюконатсодержащим покрытием также наблюдается подавление процесса коррозии сплава (уровень локальной плотности тока снижается), в сравнении с образцом без ингибитора, для которого зафиксированы самые высокие значения локальной плотности тока и увеличение площади анодной области со временем выдержки образца. После 24 ч выдержки можно установить различия в эффективности действия ингибиторов коррозии. Снижение электрохимической активности наблюдается в ряду: CaP-ПКЛ→CaP-ГЛЮ-ПКЛ→CaP-ГЛИ-ПКЛ→CaP-ФУМ-ПКЛ.

Карты распределения локальных значений pH (SIET-карты) также подтверждают эффективность работы используемых карбоксилатов, выступающих в роли ингибиторов коррозии в составе покрытия (Рисунок 3.38).

На образце CaP-ПКЛ вне области дефектов происходит подщелачивание коррозионной среды до значений $\text{pH} \approx 9,5\text{--}10,0$, обусловленное постепенной деградацией неповрежденного участка поверхности и протеканием реакций согласно уравнениям 3.3, 3.4 и 3.5. В области дефекта зафиксировано меньшее повышение pH – до $\approx 8,5$, что связано с реакциями, протекающими по уравнениям 3.6 и 3.7 в области прямого контакта металла с коррозионной средой.

Для образцов с ингибиторсодержащим покрытием наблюдаются повышенные локальные значения водородного показателя преимущественно в области дефекта, что указывает на более высокую коррозионную стабильность данных защитных покрытий. Наименьшее подщелачивание среды и более близкие к исходной величине водородного показателя 0,05 М раствора NaCl значения pH (7,2) наблюдаются для образца CaP-ФУМ-ПКЛ, что указывает на более интенсивный эффект процесса самозалечивания данной защитной системы. Судя по оптическим изображениям образцов до и после 24 ч выдержки в коррозионной среде, на поверхности покрытия, содержащего фумарат натрия, происходит практически полное залечивание искусственно созданных дефектов (данные участки не визуализируются на фотографиях). На образцах CaP-ФУМ-ПКЛ и CaP-ГЛИ-ПКЛ за счет активного действия ингибитора коррозии формируется плотная

пленка гидроксида магния (уравнение 3.7) в области дефектной зоны, в отличие от образца СаР-ПКЛ, на котором, вероятнее всего, образуется рыхлый слой продуктов коррозии. На образцах СаР-ПКЛ и СаР-ГЛЮ-ПКЛ происходит постепенная деградация полимерного слоя, что отражается в увеличении площади катодной зоны на SIET-карте.

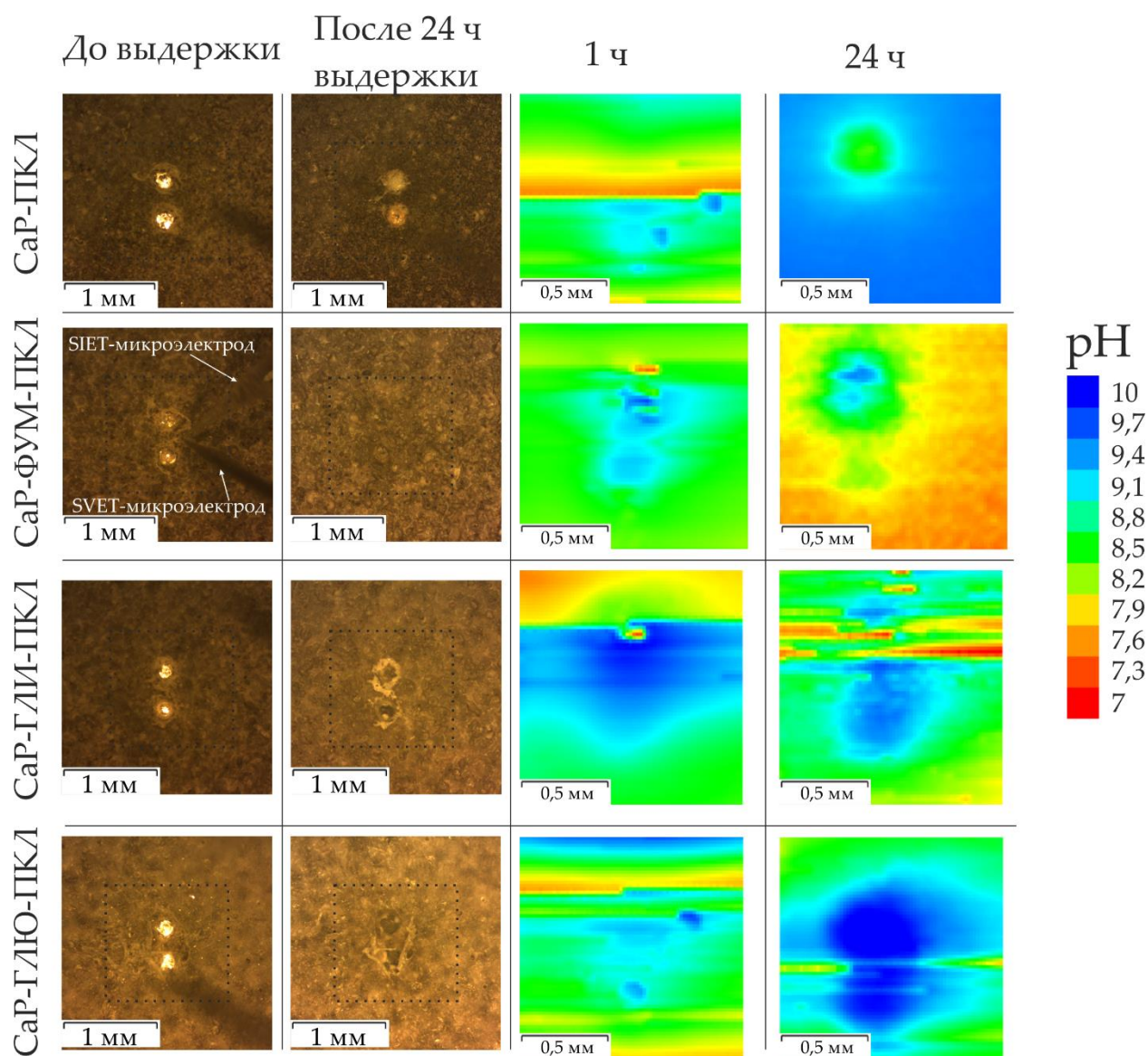


Рисунок 3.38 – Оптические изображения и SIET-карты распределения локального значения pH для образцов из магниевого сплава МА8 с полимерсодержащими покрытиями без ингибитора, с фумаратом натрия, гликолятом натрия и глюконатом натрия после 1 и 24 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl. На покрытиях предварительно создан двухточечный дефект

Таким образом, согласно полученным экспериментальным данным, можно сделать вывод об эффективности работы ингибиторов-карбоксилатов, находящихся в составе композиционного покрытия.

3.2.5 Механизм активной антикоррозионной защиты

На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм антикоррозионной защиты кальций-фосфатного ПЭО-покрытия с ингибитором коррозии и поликапролактоном (Рисунок 3.39). Пористая часть покрытия импрегнирована ингибитором коррозии (Рисунок 3.39, I–IIIa) с последующим запечатыванием пор слоем поликапролактона [150].

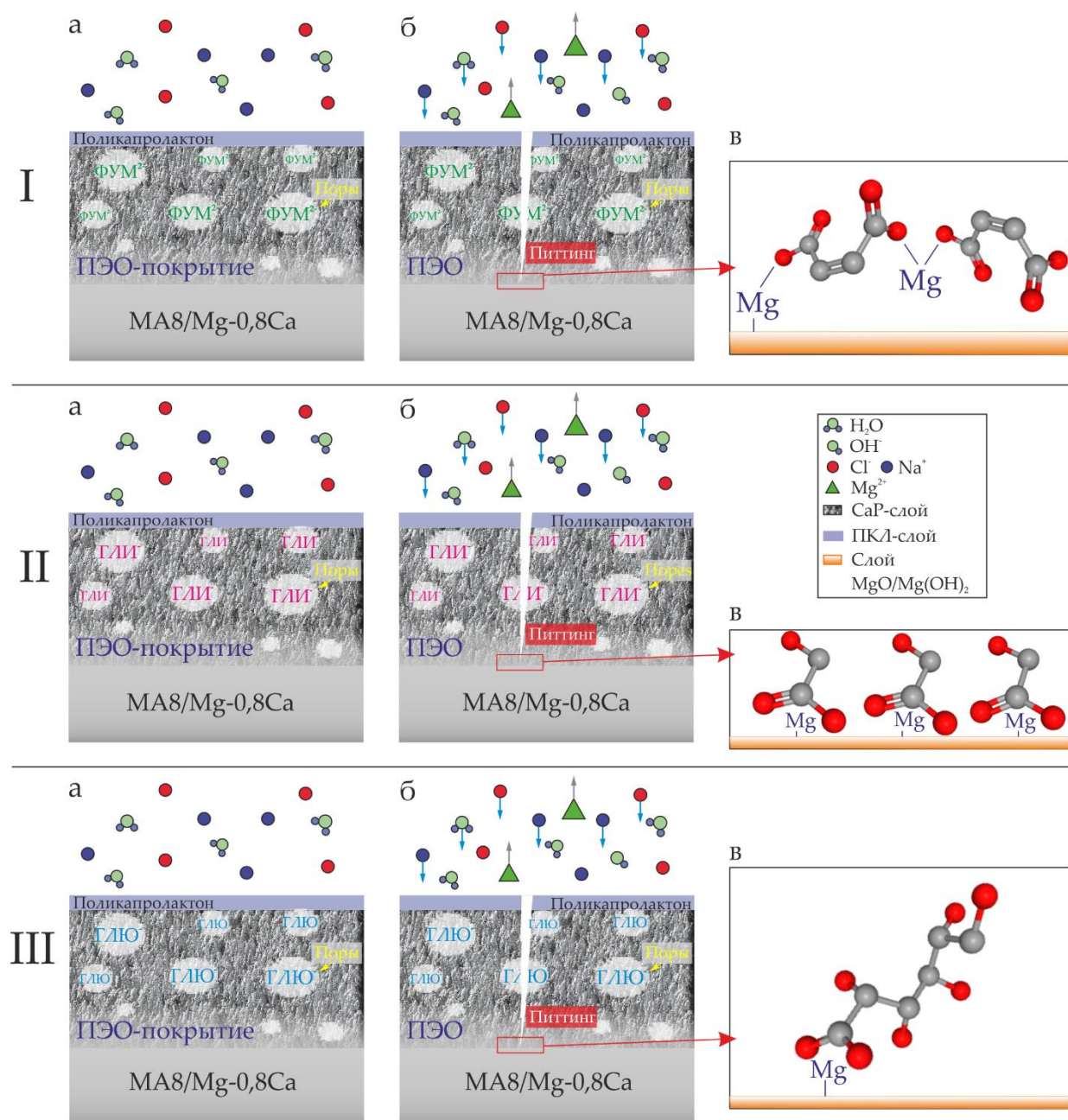


Рисунок 3.39 – Механизм активной антикоррозионной защиты покрытия, содержащего ингибитор коррозии, запечатанный поликапролактоном. I – покрытия с фумаратом натрия; II – с гликолятом натрия, III – с глюконатом натрия (а – исходное покрытие без дефектов, б – в покрытии возникает дефект, в – механизм действия ингибитора в месте дефекта)

При возникновении дефекта в покрытии (Рисунок 3.37, I–IIIб) в области поврежденного участка поверхности реализуется механизм самозалечивания за счет диффузии и сорбции используемых карбоксилатов. Для всех исследуемых ингибиторов коррозии происходит их адсорбция в области дефекта, поскольку молекулы данных веществ имеют активные центры в карбоксильных группах, которые образуют связь с ионами магния, находящимися на поверхности сплава (Рисунок 3.39, I–IIIв). В присутствии фумарата натрия возможно образование в зоне дефекта металлоорганического каркаса при участии ионов магния, образующихся при коррозии сплава и выступающих в роли неорганического связующего анионов фумаровой кислоты (Рисунок 3.39, Iв) [35–37,140]. Сшивка молекул фумаровой кислоты обеспечивает формирование более плотного слоя продуктов коррозии $MgO/Mg(OH)_2$ на поверхности сплава и препятствует дальнейшему быстрому разрушению материала подложки. Данный эффект обуславливает более высокую коррозионную стойкость сплава с фумаратсодержащим покрытием. Сорбция карбоксилатов на поверхности дефекта способствует формированию более плотного и кристаллического слоя продуктов коррозии, в сравнении с защитными слоями без ингибитора.

Таким образом, в данной главе представлен способ создания гибридных защитных систем на сплавах МА8 и $Mg-0,8Ca$ при котором поры кальций-фосфатного ПЭО-покрытия импрегнируют карбоксилатами (фумаратом, гликолятом, глюконатом натрия) и затем запечатывают слоем поликапролактона.

Методами СЭМ–ЭДС, РФА, РФЭС и КР подтверждено, что ингибиторы распределены в порах и на поверхности покрытия, при этом базовая структура ПЭО-слоя не нарушается. Нанесение ПКЛ значительно повышает стабильность антикоррозионной системы, предотвращая преждевременный выход ингибитора и создавая дополнительный барьерный слой, защищающий материал от агрессивной среды [35–37].

Наилучшие антикоррозионные свойства зафиксированы для гибридного покрытия с фумаратом натрия (CaP-ФУМ-ПКЛ): скорость коррозии минимальна среди всех исследуемых покрытий: $P_w = 0,21 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,12 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$, поляризационное сопротивление максимально ($\sim 22\,000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для МА8, $\sim 40\,000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для $Mg-0,8Ca$), а плотность тока коррозии снижается на порядок по сравнению с покрытием без ингибитора.

Гликолят и глюконат натрия также улучшают защитные свойства покрытия, но

уступают фумарату натрия. Полимерный слой усиливает эффективность всех ингибиторов, увеличивая поляризационное сопротивление (в 1,1–2,1 раза для МА8, в 6,8–22,9 раза для Mg–0,8Ca).

Локальными электрохимическими методами (SVET/SIET) установлено, что в области искусственных дефектов фумаратсодержащее покрытие активно «залечивает» повреждения за счет сорбции фумарат-ионов в зоне дефекта и образования плотного слоя продуктов коррозии. Предложен механизм самовосстановления, основанный на связывании карбоксильных групп с ионами магния, что особенно выражено для фумарата, способного формировать металлоорганический каркас.

Комплексное исследование коррозионного поведения магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в хлоридсодержащей среде показало, что карбоксилаты являются эффективными ингибиторами, причем фумарат натрия демонстрирует наилучшие результаты как в антикоррозионной защите сплава без полимера (снижение скорости коррозии в 5–8 раз, эффективность до 81 %), так и в составе гибридного ПЭО-слоя, содержащего поликапролактон. Гликолят натрия также эффективен, но уступает фумарату, а глюконат натрия показывает ограниченное действие (на начальных стадиях данное вещество может ускорять коррозию). Механизм защиты включает адсорбцию органических анионов на поверхности материала, которые замедляют рост оксидно/гидроксидной пленки и способствуют повышению антикоррозионной защиты формирующегося слоя. Введение ингибиторов в пористую матрицу ПЭО-покрытия с последующей герметизацией поликапролактоном обеспечивает не только высокую барьерную защиту, но и способность к самозалечиванию при микроповреждениях слоя, что существенно повышает долговременную коррозионную стойкость материала.

Полученные результаты показывают, что использование фумаратсодержащих гибридных покрытий является перспективной стратегией для обеспечения управляемой деградации магниевых имплантатов в физиологических средах.

ГЛАВА 4 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ПЭО-ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЛОИСТЫМИ ДВОЙНЫМИ ГИДРОКСИДАМИ

Целью данного исследования было создание на образце с ПЭО-покрытием дополнительного барьерного слоя, который одновременно служил бы контейнером для ингибитора, обеспечивая активную защиту материала от коррозии. Для этой цели на силикатно-фторидных ПЭО-покрытиях были синтезированы слоистые двойные гидроксиды (SiF-СДГ), импрегнированные ингибиторами: бензотриазолом (SiF-СДГ-БТА и SiF-СДГ(БТА)) и олеатом натрия (SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ)).

Представленный в данном разделе метод формирования слоистых двойных гидроксидов может быть использован для улучшения защитных свойств различных систем ПЭО-покрытий, разработанных для магниевых сплавов. Такой подход позволяет обеспечить длительную антикоррозионную защиту магния и его сплавов, что расширяет возможности применения этого материала в различных областях промышленности и медицины.

4.1 СДГ-содержащие покрытия с бензотриазолом

4.1.1 Микроструктура, морфология и состав покрытий

СЭМ–ЭДС анализ

На Рисунке 4.1 представлено распределение элементов по поверхности образцов SiF-СДГ-БТА и SiF-СДГ(БТА), установленное с помощью ЭДС-картирования. Полученные карты показывают равномерное распределение Mg, Si, O, Al, C и N по поверхности покрытий. Mg, Si и O, присутствующие в составе базового ПЭО-покрытия, сохраняются после обработки горячим раствором, осуществляемой при формировании пленки СДГ (Рисунок 4.2). Содержание данных элементов в защитном слое образца SiF-СДГ составляет 19,5, 4,9 и 51,2 ат.% соответственно. Наличие 2–3 ат.% Al в покрытии является результатом процесса обработки горячим раствором. Наличие углерода можно объяснить использованием трилона Б при синтезе СДГ. Азот (содержание его около 1,5 ат.%), как показывают карты распределения элементов (Рисунок 4.1), присутствует в образцах после обработки бензотриазолом, что позволяет предположить успешную

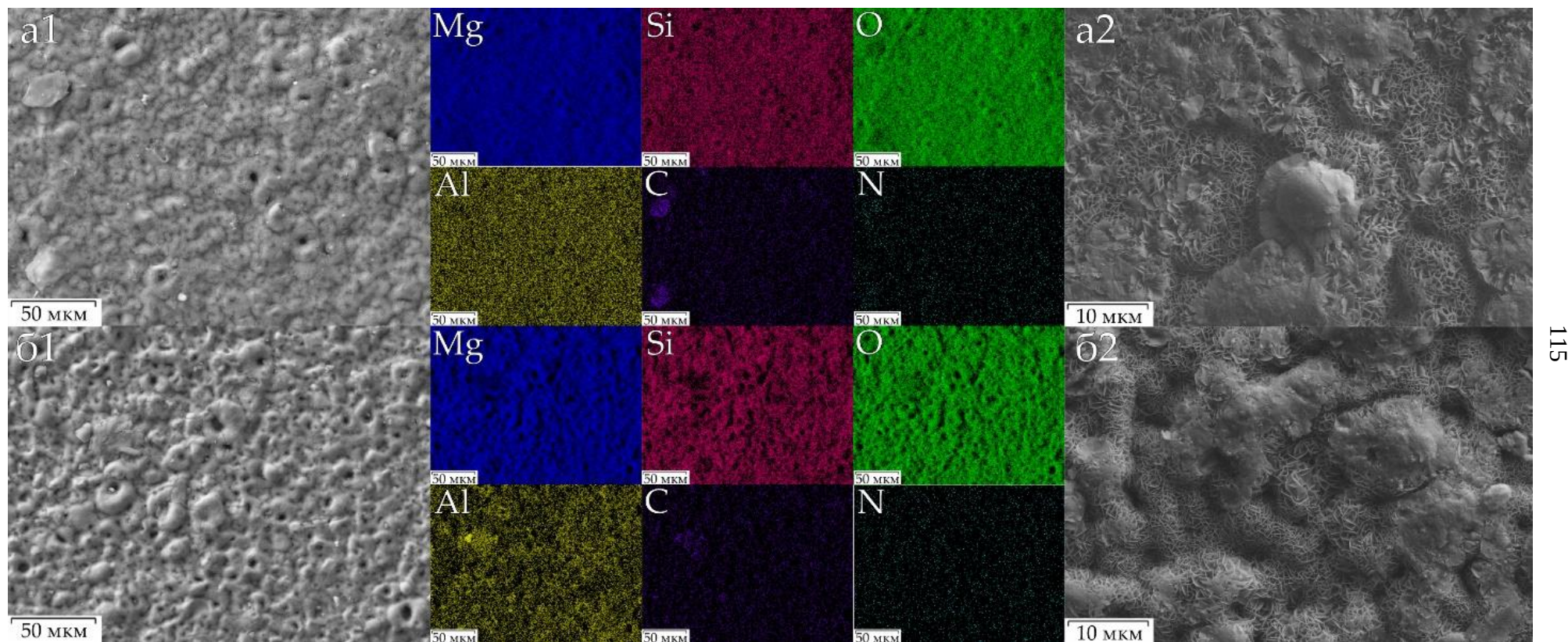


Рисунок 4.1 – СЭМ-изображения и ЭДС-карты образцов SiF-СДГ-БТА (a1) и SiF-СДГ(БТА) (б1), а также СЭМ-изображения высокого разрешения SiF-СДГ-БТА (a2) и SiF-СДГ(БТА) (б2)

импрегнацию покрытия ингибитором. Однако азот является легким элементом, который трудно определить количественно с помощью ЭДС, и его небольшое количество в составе покрытия может быть связано с погрешностью этого метода. Поэтому в данной работе для подтверждения присутствия азотсодержащих соединений был применен детальный анализ методом РФЭС и рамановской микроспектроскопии.

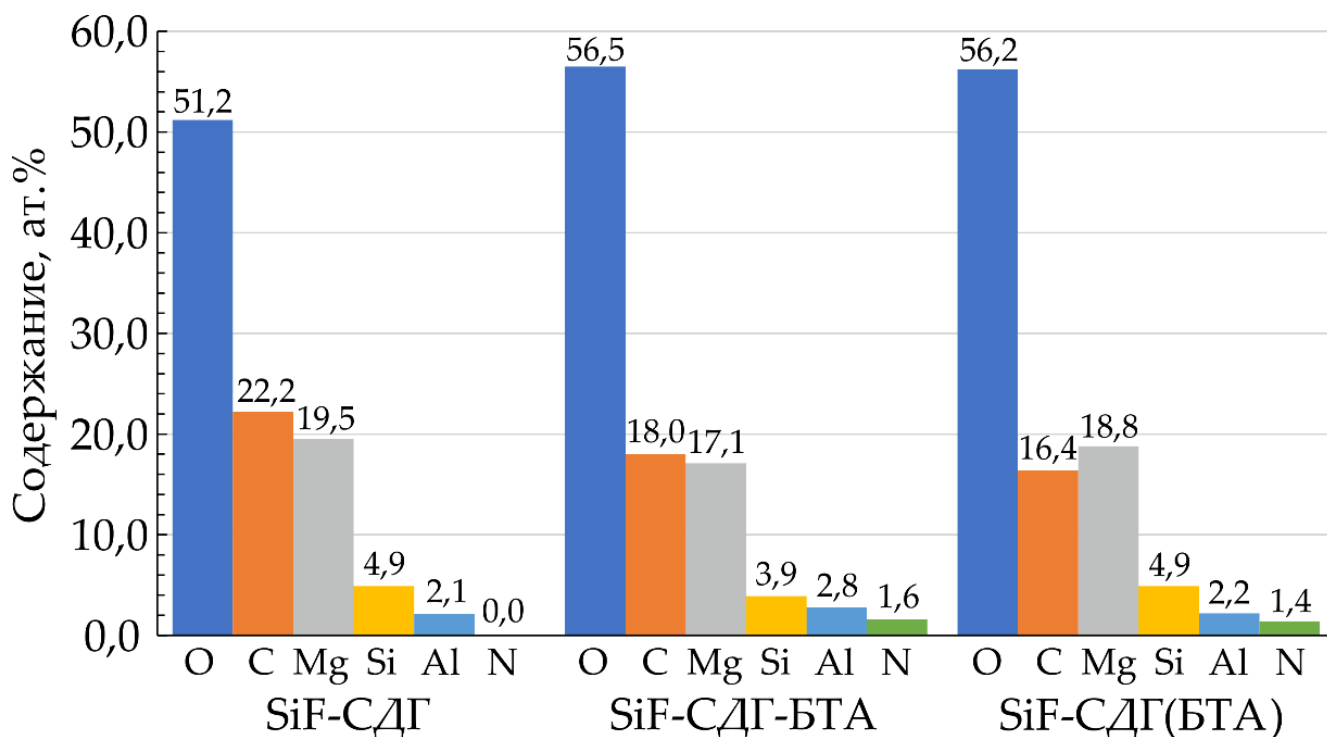


Рисунок 4.2 – Элементный состав образцов SiF-CDГ, SiF-CDГ-БТА и SiF-CDГ(БТА)

Как показывает изображение поперечного сечения образца SiF-CDГ (Рисунок 4.3), защитное покрытие включает в себя два слоя: ПЭО (пористая и беспористая его части) и СДГ. Размер пор ПЭО-покрытий варьирует в диапазоне от 2 до 5 мкм. Слой СДГ присутствует на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытия. Общая толщина защитного покрытия составила 16 ± 2 мкм. Шероховатость магниевой подложки обусловлена действием плазменных электролитических разрядов, протекающих в процессе ПЭО. Анализ распределения элементов по толщине покрытия показал, что относительное содержание магния уменьшается в следующем порядке: сплав МА8, ПЭО-слой, СДГ-слой. В состав ПЭО-покрытия входят преимущественно кислород, кремний и фтор. Алюминий присутствует в основном в составе СДГ-слоя.

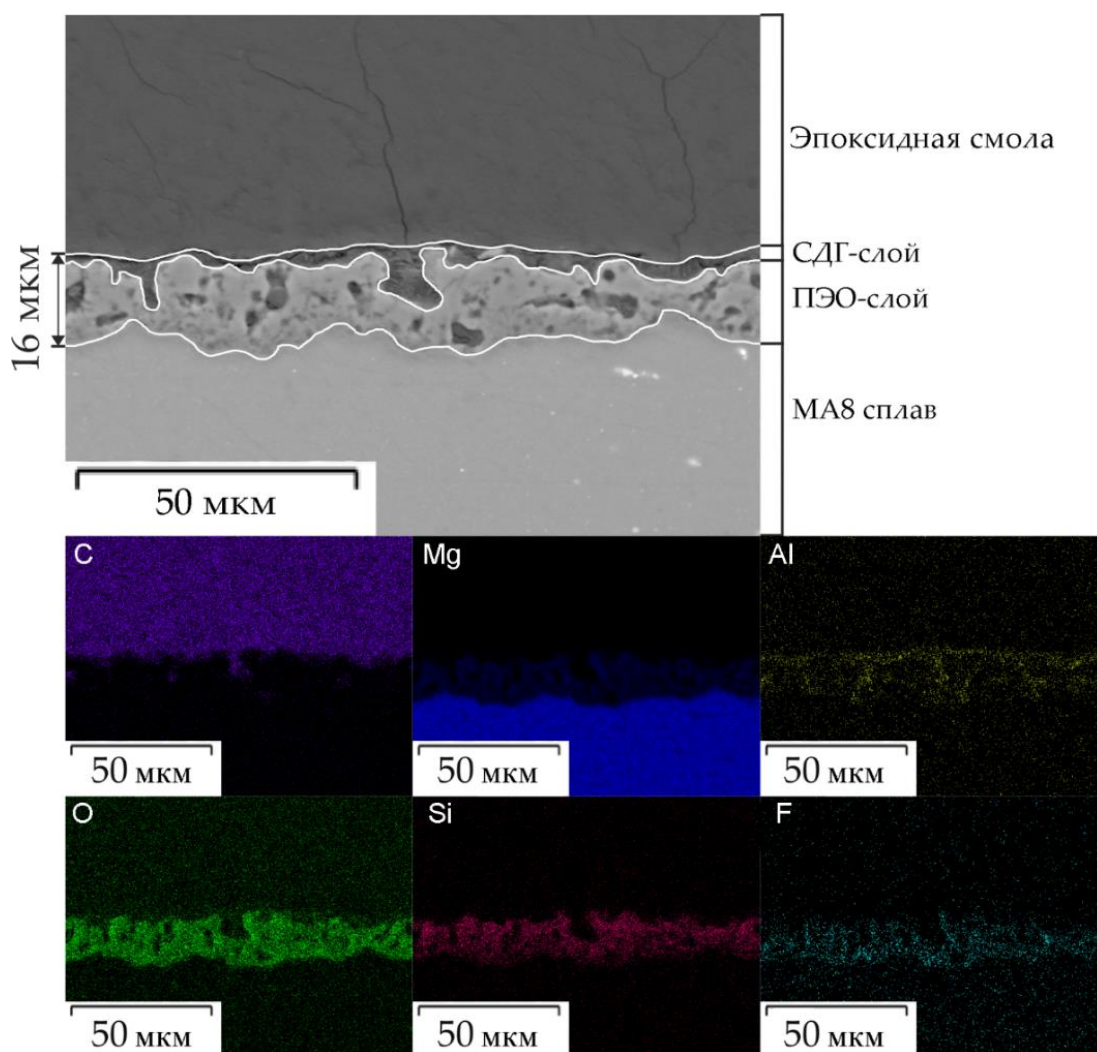
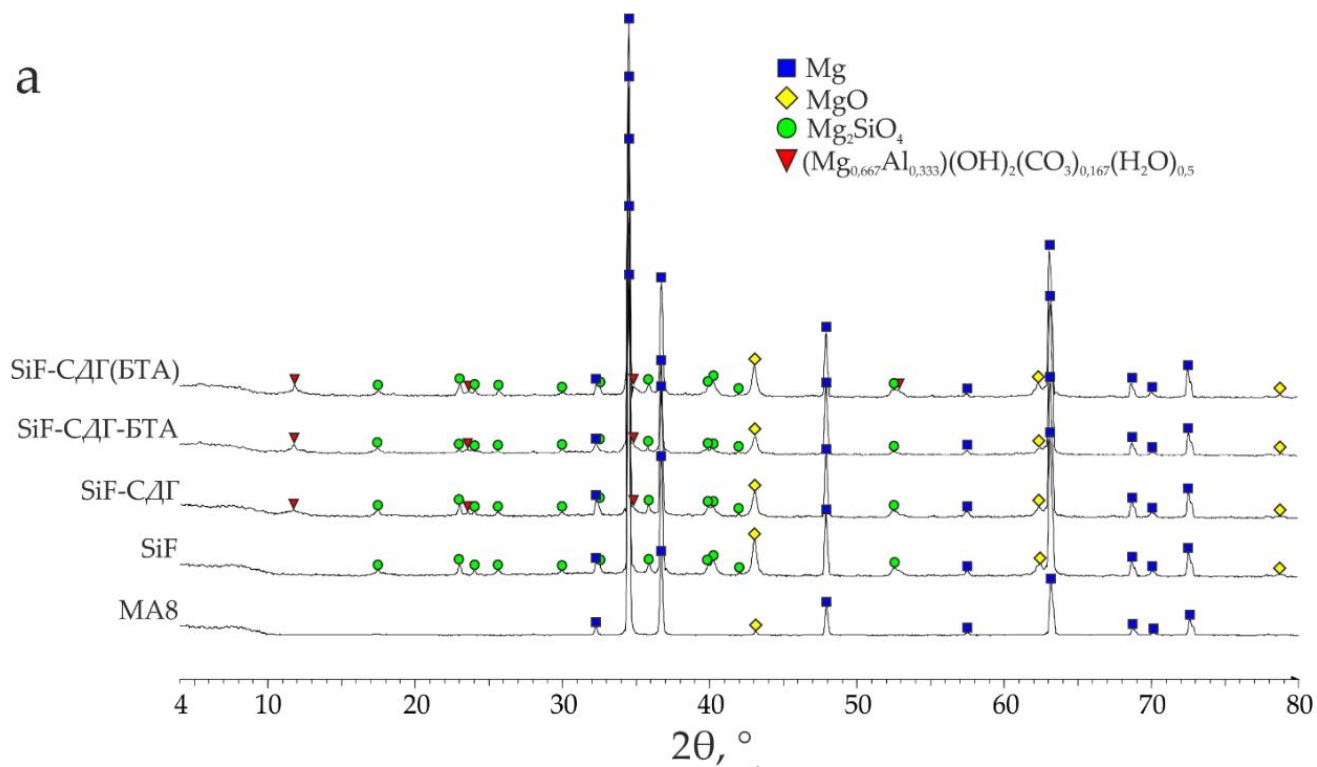


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображение и ЭДС-карты распределения элементов по поперечному сечению покрытия образца SiF-СДГ

РФА анализ

Анализ морфологии образованных кристаллитов (Рисунок 4.1 а2 и б2) и предыдущие исследования СДГ-структур [78,106–108,151,152] доказывают формирование на поверхности ПЭО-покрытия слоистых двойных гидроксидов. Это подтверждается дифрактограммами исследуемых образцов (Рисунок 4.4а). Пики гидроталькита $Mg_{0,667}Al_{0,333}(OH)_2(CO_3)_{0,167}(H_2O)_{0,5}$ (при $11,6^\circ$, $23,8^\circ$ и $34,8^\circ$), обозначенные красными треугольниками на рентгенограммах, имеют низкую интенсивность из-за присутствия СДГ только на поверхности. РФА показал высокое содержание MgO и Mg_2SiO_4 в базовом ПЭО-покрытии. Пики Mg обусловлены проникновением рентгеновских лучей к магниевой подложке. Однако на дифрактограммах не было обнаружено пиков бензотриазола.

а



б

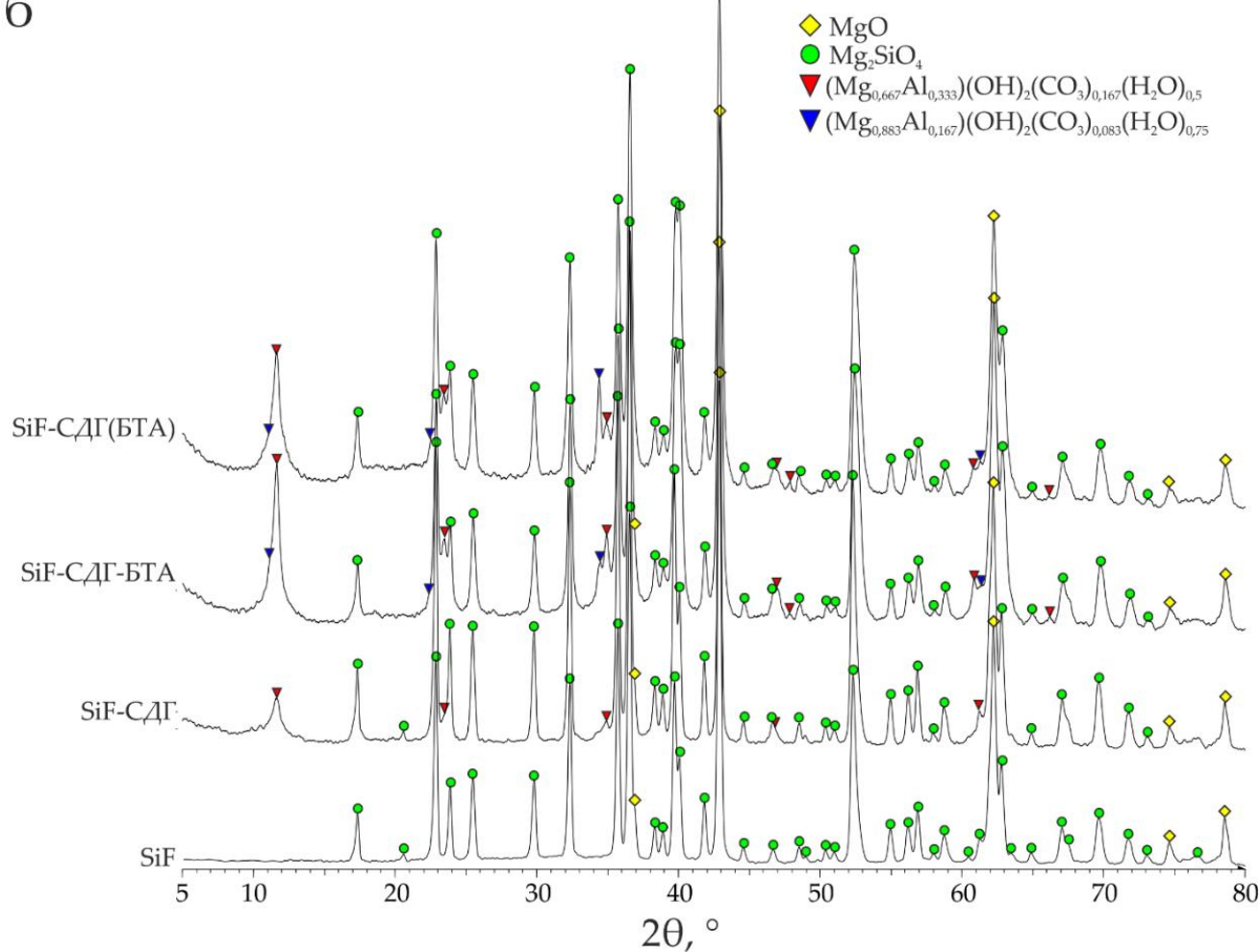


Рисунок 4.4 – Дифрактограммы, полученные методом РФА (а) и GIXRD (б), для сплава МА8 с различными защитными покрытиями

Фазовый состав образцов с защитными покрытиями был дополнительно изучен методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии скользящего падения (grazing incidence X-ray diffractometry, GIXRD) (Рисунок 4.4б). Результаты обоих методов показали одинаковый состав исследованных образцов. Однако пик, отвечающий за фазу Mg, с помощью GIXRD не был обнаружен. Сигнал Mg от подложки был зафиксирован на рентгенограмме (Рисунок 4.4а) из-за низкой отражательной способности ПЭО-покрытия. Фазовый анализ GIXRD показал, что исследованные покрытия не содержат в своем составе металлического магния. На дифрактограммах GIXRD обнаружена высокая интенсивность пика гидроталькита ($2\theta \approx 12^\circ, 24^\circ$ и 35°). Этот эффект обусловлен особенностью данного метода, позволяющего детально изучать фазовый состав верхних слоев поверхности, где находится значительная часть СДГ. На Рисунке 4.4б видим, что пик при 12° более интенсивный для SiF-СДГ-БТА, чем для других образцов. Отметим, что с помощью GIXRD также была выявлена еще одна гидроталькитоподобная фаза, с другой стехиометрией – $\text{Mg}_{0,833}\text{Al}_{0,167}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,083}(\text{H}_2\text{O})_{0,75}$ (синие треугольники на Рисунок 4.4б). При этом данная фаза обнаружена только для образцов со структурами СДГ, интеркалированными бензотриазолом.

Поскольку на рентгенограммах покрытий не установлено пиков бензотриазола, необходимо определить, включен ли бензотриазол в структуру СДГ. Для этой цели были синтезированы порошки СДГ, аналогичные тем, которые сформированы в составе покрытий. Анализ дифрактограмм П-СДГ, П-СДГ(БТА) и П-СДГ-БТА (Рисунок 4.5) позволил рассчитать для них значения параметра d_{006} . Полученные для порошков СДГ данные четко указывают на структуру двойных слоистых гидроксидов, отличающую их от обычного гидроксида или любого другого объемного или наноструктурированного материала. Дифракции, наблюдаемые от базальных плоскостей, а именно $d_{003} = 2d_{006} = 3d_{009}$, выявляют наличие плотно упакованных бруситоподобных слоев, упорядоченных стопками вдоль оси c . Эти данные дают информацию о толщине слоя брусита и межслоевом расстоянии. Вариации структуры СДГ наблюдаются в первую очередь в значениях расстояния d между соседними плоскостями (003).

Следует отметить, что дифрактометр STOE STADI P имеет аппаратные ограничения – при снятии спектра на малых углах нижний предел 2θ составляет 10° . Следовательно, зафиксировать пик для плоскости (003) не представляется возможным. На дифрактограммах выявляются соединения ромбоэдрической симметрии с четко

выраженной слоистой структурой, о чем свидетельствует наличие пиков, соответствующих плоскостям (006) и (009) при $2\theta \approx 23^\circ$ и 35° соответственно. Для П-СДГ(БТА) пик, ответственный за плоскость (006), расположен около $2\theta \approx 22^\circ$ и является более широким по сравнению с пиками для других образцов. Кроме того, для П-СДГ(БТА) помимо пика при $2\theta \approx 35^\circ$ наблюдался дополнительный пик, соответствующий плоскости (009) при $2\theta \approx 32^\circ$. Появление этого пика можно объяснить интеркалированной структурой СДГ, как указано в работе [90]. А более широкий пик для плоскости (006) указывает на включение молекул бензотриазола в структуру СДГ, что приводит к увеличению межплоскостного расстояния [83]. Таким образом, П-СДГ(БТА) представляет собой сочетание интеркалированной и неинтеркалированной гидроталькитных систем. Дополнительные пики, установленные при $2\theta \approx 39^\circ$, 47° , 61° и 62° , соответствуют кристаллическим плоскостям (015), (018), (110) и (113) соединений СДГ соответственно [153]. Дифрактограммы образцов П-СДГ и П-СДГ-БТА демонстрируют острые, узкие и симметричные пики при низких значениях 2θ для базальных плоскостей (006) и (009). Напротив, небазальные плоскости (015) и (018) демонстрируют асимметричные и более широкие пики при более высоких значениях 2θ .

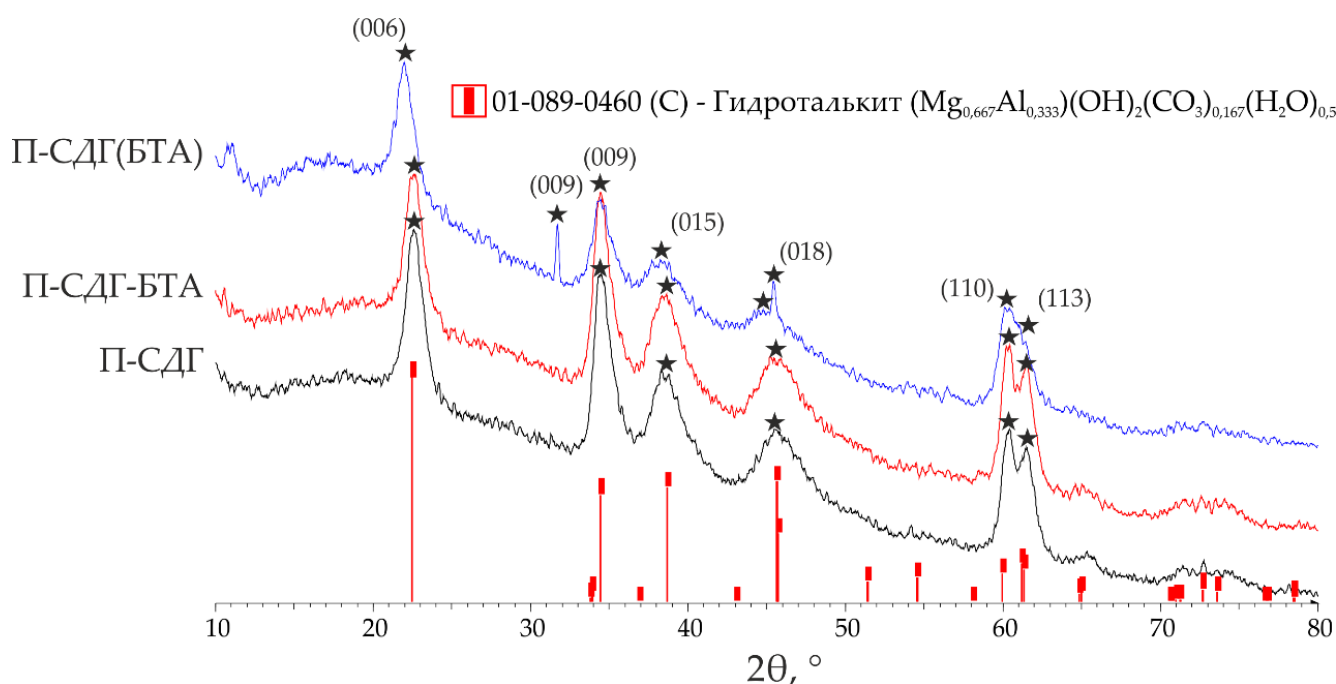


Рисунок 4.5 – Дифрактограммы порошков П-СДГ, П-СДГ-БТА и П-СДГ(БТА)

Из-за аппаратных ограничений прибора в области малых углов (нижний предел 2θ составляет 10°) значения параметра d_{003} вычислить не удалось. Тем не менее параметр d_{006}

можно рассчитать на основе экспериментальных данных, используя закон Брэгга согласно уравнению (4.1)

$$2d \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (4.1)$$

где d – постоянная дифракционной решетки (расстояние между плоскостями атомной кристаллической решетки);

θ – угол скольжения (брэгговский угол);

n представляет собой целое число (порядок дифракционного максимума);

λ – длина волны рентгеновских лучей.

Поскольку параметр d_{006} коррелирует с параметром решетки с согласно уравнению (4.2) [154], была проведена оценка увеличения межслоевого расстояния при интеркаляции бензотриазола в структуру СДГ (Таблица 4.1).

$$c = 3/2(d_{003} + 2d_{006}). \quad (4.2)$$

Таблица 4.1 – Параметры 2θ и d_{006} , полученные и рассчитанные для порошковых образцов

Образец	$2\theta, ^\circ$	$d_{006}, \text{нм}$
П-СДГ	22,8	0,3897
П-СДГ-БТА	22,3	0,3983
П-СДГ(БТА)	22,0	0,4037

Видно, что d_{006} увеличивается в следующем порядке: П-СДГ, П-СДГ-БТА, П-СДГ(БТА). Можно также предположить, что процесс интеркаляции порошка СДГ и образцов SiF-СДГ-БТА, SiF-СДГ(БТА) происходит по разному механизму. В случае порошка внешний вид пиков гидроталькита остается неизменным и лишь часть рефлексов (дифракционных максимумов) плоскостей (006) и (009) смещается в область малых углов. Однако в случае покрытий наблюдалось формирование иной гидроталькитоподобной фазы с другой стехиометрией.

РФЭС анализ

Химический анализ образцов SiF, SiF-СДГ, SiF-СДГ-БТА и SiF-СДГ(БТА) проведен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На Рисунках 4.6 и 4.7 представлены обзорные РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения для С и

О (для SiF и SiF-СДГ), а также для С, N и О (для SiF-СДГ(БТА) и SiF-СДГ-БТА). На обзорных спектрах отмечены все пики, включая оже-пики.

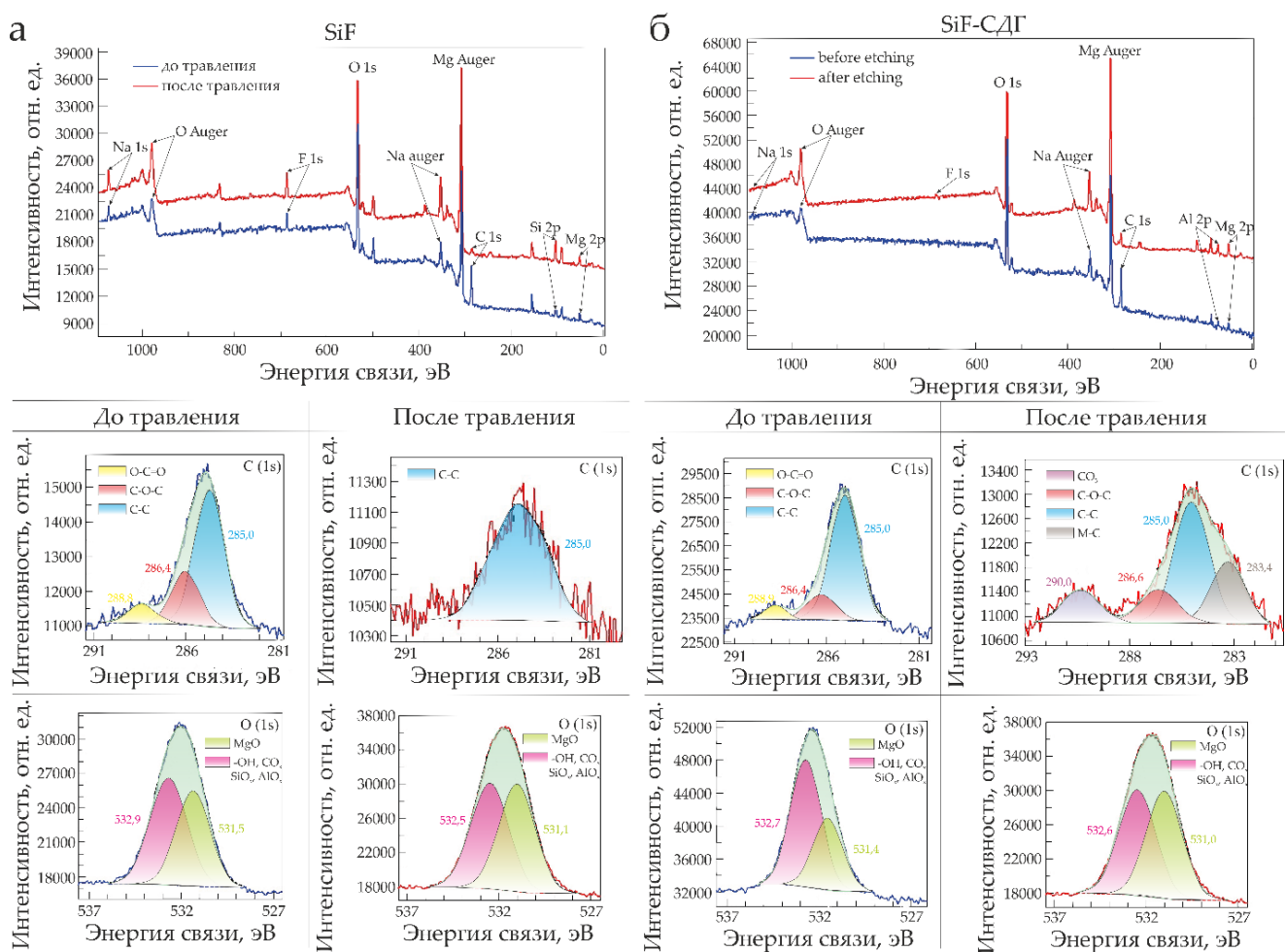


Рисунок 4.6 – РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C (1s) и O (1s) для образцов SiF (а) и SiF-СДГ (б)

Согласно результатам расчетов (Таблица 4.2), все покрытия содержат Na (в состоянии Na⁺), Mg (Mg²⁺) и O (в виде SiO_x, AlO_x, CO_x, -ОН или MgO). Содержание натрия в покрытии составляет 1,6–3,3 ат.% для ПЭО и около 0,3–0,5 ат.% для остальных образцов. Наличие натрия и фторида в покрытиях объясняется солями натрия (метасиликат натрия и фторид натрия), присутствующими в электролите, используемом в процессе ПЭО. Кремний присутствует в покрытии в составе Mg₂SiO₄, что подтверждается данными РФА. Следует отметить, что после формирования СДГ на поверхности ПЭО-слоя содержание натрия, фторида и кремния снизилось.

6

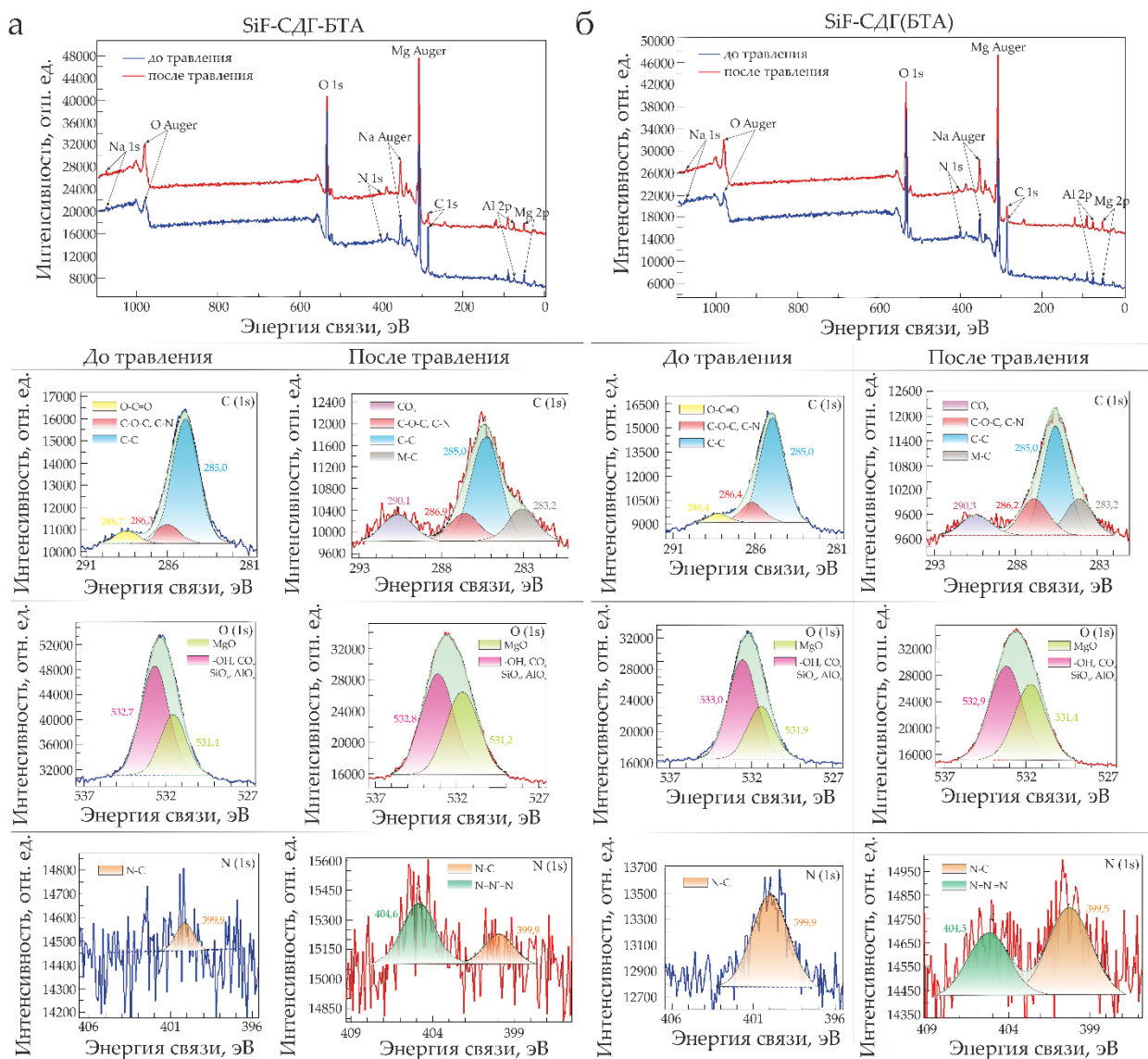


Рисунок 4.7 – РФЭС-спектры и спектры высокого разрешения C (1s), O (1s) и N (1s) для образцов SiF-СДГ-БТА (а) и SiF-СДГ(БТА) (б)

Во всех покрытиях установлено значительное количество магния, поскольку это основной элемент в сплаве. Кроме того, защитные покрытия содержат большое количество кислорода. Содержание кислорода в оксиде MgO имеет близкие значения для всех покрытий. Количество кислорода в форме оксидов и гидроксидов увеличивается при формировании в покрытии СДГ с 21,3 для SiF до 29,8 ат.% для SiF-СДГ, так как СДГ содержит значительное количество карбонатных и гидроксидных групп. Алюминий (в форме Al^{3+}) в количестве от 6,8 до 13,0 ат.% был обнаружен в поверхностном слое образцов, содержащих слоистые двойные гидроксиды.

Таблица 4.2 – Энергия связи электронов (эВ) и химический состав (ат.%, в скобках) исследованных покрытий (верхняя строка – до травления, нижняя – после)

Элемент	Химическое состояние	SiF	SiF-СДГ	SiF-СДГ-БТА	SiF-СДГ(БТА)
Na (1s)	Na ⁺	1072,7 (1,6) 1072,9 (3,3)	1072,0 (0,3) 1073,0 (0,3)	1072,2 (0,5) 1072,8 (0,3)	1071,8 (0,3) 1072,5 (0,3)
F (1s)	CF _x	689,3 (0,3) 687,3 (1,6)	– –	– –	– –
	M–F	685,6 (3,0) 685,7 (3,8)	– 686,3 (0,4)	– –	– –
O (1s)	SiO _x , AlO _x , CO _x , –OH	532,9 (21,3) 532,5 (23,8)	532,7 (29,8) 532,6 (24,3)	532,7 (28,2) 532,8 (24,6)	533,0 (26,5) 532,9 (27,2)
	MgO	531,5 (16,1) 531,1 (22,0)	531,4 (15,9) 531,0 (21,6)	531,4 (15,2) 531,2 (19,9)	531,9 (13,0) 531,4 (21,3)
N (1s)	–N=N ⁺ =N [–]	– –	– –	– 404,6 (1,5)	– 404,5 (0,7)
	N–C	– –	– –	399,9 (0,6) 399,9 (0,6)	399,9 (2,3) 399,5 (1,1)
C (1s)	CO ₃ ^{2–}	– –	– 290,0 (2,4)	– 290,1 (2,7)	– 290,3 (1,9)
	O–C=O	288,8 (2,7) –	288,9 (3,7) –	288,7 (1,6) –	288,4 (2,2) –
	C–O–C, C–N	286,4 (5,9) –	286,4 (5,9) 286,6 (1,9)	286,3 (2,5) 286,9 (1,5)	286,4 (4,3) 286,2 (2,5)
	C–C	285,0 (21,4) 285,0 (4,0)	285,0 (26,8) 285,0 (8,8)	285,0 (27,6) 285,0 (7,2)	285,0 (29,6) 285,0 (9,6)
	M–C	– –	– 283,4 (5,4)	– 283,2 (3,3)	– 283,2 (1,7)
Si (2p)	Mg ₂ SiO ₄	102,4 (13,3) 102,2 (17,0)	– –	– –	– –
Al (2p)	Al ³⁺	– –	74,5 (6,8) 74,3 (11,6)	74,2 (8,7) 74,2 (11,5)	74,3 (7,2) 74,3 (13,0)
Mg (2p)	Mg ²⁺	50,3 (14,4) 50,2 (24,5)	49,9 (10,7) 50,5 (23,2)	49,9 (15,1) 50,3 (26,8)	49,9 (14,6) 50,5 (20,7)

Азот в форме пиррольного (C–NH) и пиридинового (–N=N⁺=N–) типов обнаружен только для покрытий, пропитанных бензотриазолом. Его содержание в SiF-СДГ(БТА) снижается после травления с 2,3 до 1,8 ат.%, что позволяет предположить наличие большей части ингибитора на поверхности. И наоборот, для SiF-СДГ-БТА содержание азота увеличивается с 0,6 до 2,1 ат.% после травливания верхнего слоя, что указывает не только на присутствие бензотриазола на поверхности, но и на его включение в межслоевое пространство кристаллитов СДГ.

Присутствие углерода (в виде C–C, O–C=O, C–O–C) в покрытии обусловлено загрязнением поверхности. Его содержание значительно снижается после травления покрытия. Однако в образцах, содержащих СДГ, был обнаружен также углерод в форме CO_3^{2-} и М–С (М – металл). Это обусловлено образованием структуры гидроталькита. Наличие углерода в форме C–N в образце, содержащем бензотриазол, подтверждает успешную импрегнацию СДГ ингибитором.

Конфокальная рамановская микроспектроскопия

С помощью конфокальной рамановской микроспектроскопии проведен анализ порошка бензотриазола (П-БТА-П) и синтезированного порошка слоистых двойных гидроксидов, а также установлено распределение СДГ и бензотриазола на поверхности покрытий (рисунки 4.8 и 4.9).

На спектре комбинационного рассеяния образца П-СДГ (Рисунок 4.8) установлено два характеристических для данной структуры пика. Пик при 234 см^{-1} связан с валентными колебаниями связи М–О, а пик высокой интенсивности при 1063 см^{-1} соответствует симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} .

Анализ спектра порошка П-БТА выявляет характерные для бензотриазола линии (Рисунок 4.9). Интенсивный пик при 782 см^{-1} соответствует «дышащим» колебаниям связей C=C бензольного кольца. Пики при 1006 см^{-1} и 1022 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями связей, вызванными растяжением скелетных связей C=C в бензольном кольце, а также с $\delta(\text{CH})$ [155,156]. Пики при 1095 см^{-1} и 1126 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям $\delta(\text{NH})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно. Узкий пик при 1209 см^{-1} отвечает за комбинацию асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{N–N–N})$ и деформационных колебаний $\delta(\text{NH})$. Пик при 632 см^{-1} описывает крутильные колебания связей триазольного цикла [155–157].

Для оценки распределения СДГ (Рисунок 4.8) и БТА (Рисунок 4.9) на поверхности защитных слоев был использован фильтр в области выраженных характеристических пиков для СДГ ($1013\text{--}1113\text{ см}^{-1}$) и БТА ($732\text{--}832\text{ см}^{-1}$). Полученные карты отражают интенсивное распределение этих компонентов по поверхности покрытия, и только на нескольких участках была установлена их невысокая концентрация. Спектры комбинационного рассеяния, представленные на Рисунках 4.8 и 4.9, были записаны в точках, отмеченных на картах. О наличии СДГ свидетельствует интенсивный пик при

1063 см^{-1} , соответствующий симметричным валентным колебаниям связи CO_3^{2-} , и пик при 224 см^{-1} , отвечающий за валентные колебания связи M-O .

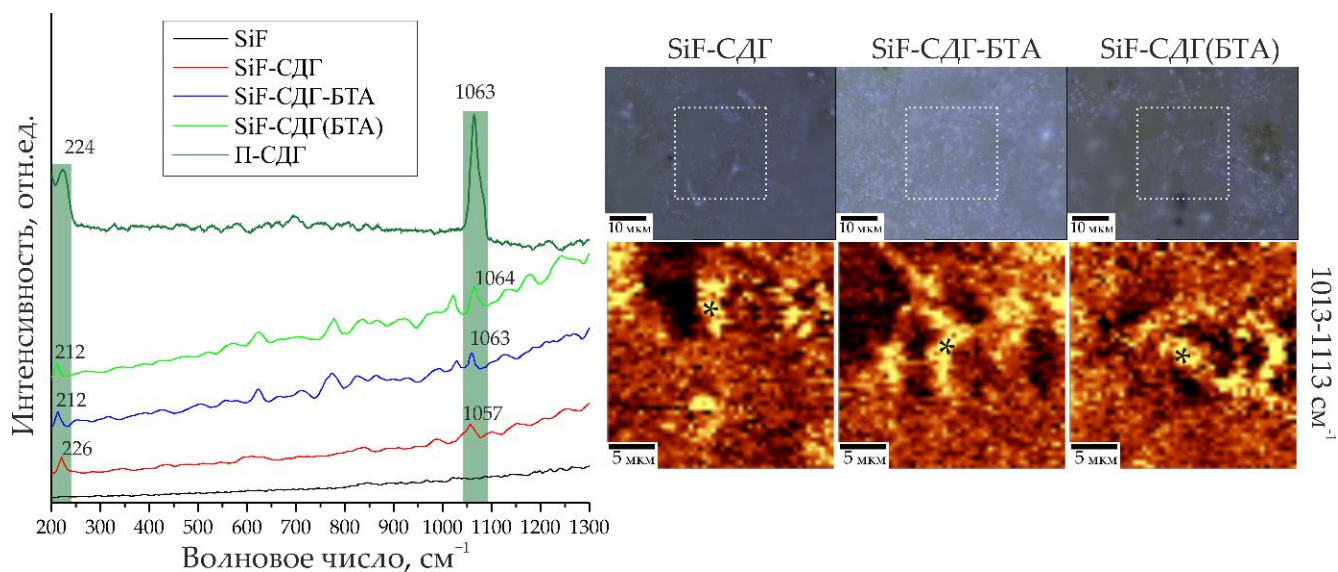


Рисунок 4.8 – Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения СДГ для исследуемых образцов. 2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне $1013\text{--}1113\text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику карбонат-аниона в СДГ. Спектры сняты в точке, отмеченной на 2D-карте

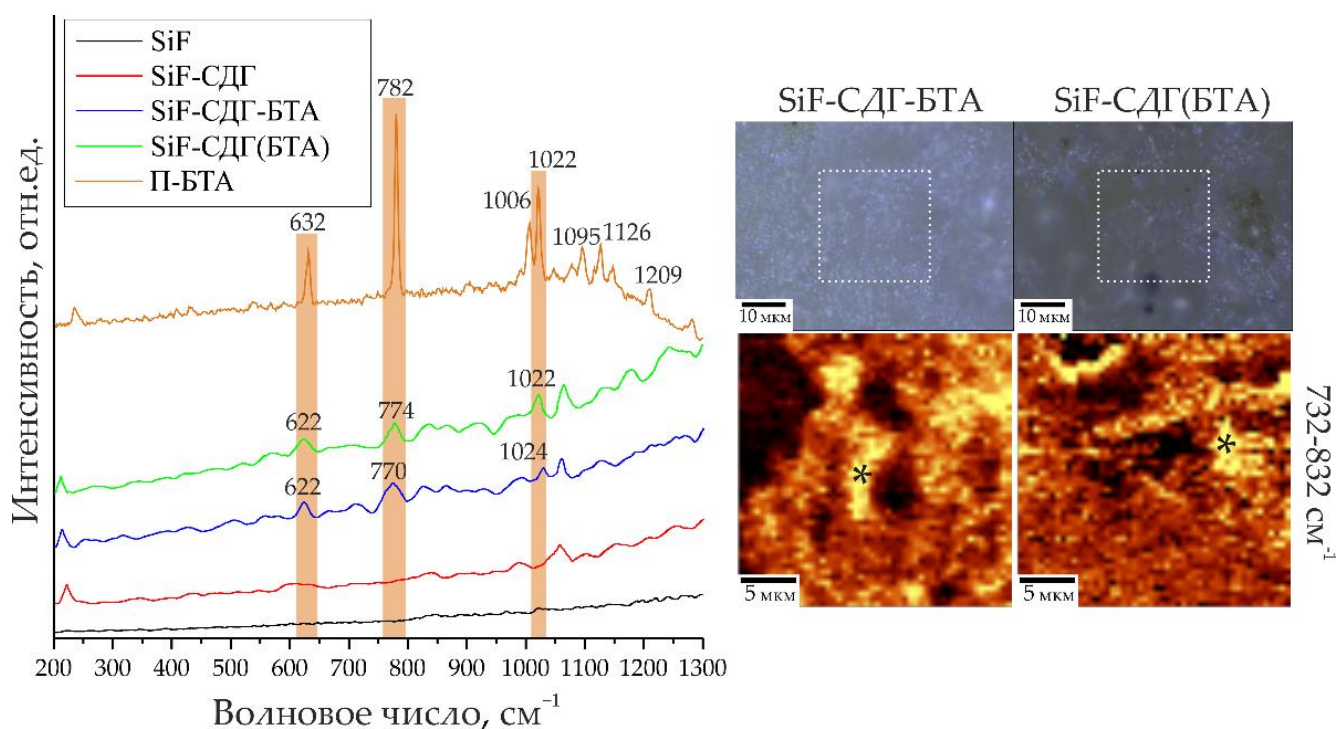


Рисунок 4.9 – Спектры комбинационного рассеяния, оптические изображения и карты распределения БТА для исследуемых образцов. 2D-карта построена с использованием фильтра в спектральном диапазоне $732\text{--}832\text{ см}^{-1}$, соответствующем характеристическому пику для бензотриазола. Спектры сняты в точке, отмеченной на 2D-карте

Кроме того, было установлено присутствие бензотриазола на поверхности образцов ПЭО-СДГ-БТА и ПЭО-СДГ(БТА) с отчетливыми пиками при 632, 782 и 1022 см^{-1} . Эти пики связаны с крутильными колебаниями связей в триазольном кольце, «дышащими» колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце и растяжением скелетных связей $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце соответственно.

4.1.2 Электрохимические свойства покрытий

Из анализа диаграмм Найквиста и Боде (Рисунок 4.10) следует, что образец SiF-СДГ(БТА) обладает самыми высокими защитными свойствами среди всех образцов после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl. Значение модуля импеданса, измеренного на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1\text{Гц}}$) составило $8,48 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Все ЭИС-спектры для образцов с защитными покрытиями были моделированы с использованием эквивалентной электрической схемы, изображенной на Рисунке 4.10г. ЭЭС для данных образцов включает сопротивление электролита (R_s), элементы $R_1\text{--}CPE_1$, которые описывают сопротивление внешнего (пористого) слоя (включая СДГ-структуры, образующиеся на поверхности и в порах ПЭО-покрытия) и геометрическую емкость всего покрытия, а также элементы $R_2\text{--}CPE_2$, характеризующие внутренний беспористый подслой покрытия, а именно его сопротивление и емкость. Из-за неоднородности формируемых покрытий вместо идеальной емкости использовался элемент CPE . Высокое значение модуля импеданса на частоте 100 кГц, связанное с сопротивлением электролита, можно объяснить высокоразвитой поверхностью покрытий, содержащих СДГ, обладающих многоуровневой шероховатостью.

Импедансные спектры записывались каждые 2 ч в течение 24 ч для всех образцов. Но для того, чтобы показать различия в защитных свойствах и морфологии гибридных покрытий, обработанных бензотриазолом разными методами введения ингибитора в СДГ, в Таблице 4.3 представлены расчетные параметры только для SiF-СДГ-БТА (двухстадийный способ) и SiF-СДГ(БТА) (одностадийный способ).

Для образца SiF-СДГ-БТА поляризационное сопротивление (R_1+R_2) увеличивается до максимального значения в течение 4,3 ч выдержки. Затем этот параметр снижается, но уровень его остается более высоким, чем в начале эксперимента (Рисунок 4.11). В случае образца SiF-СДГ(БТА) наблюдается осциллирующее поведение: сумма R_1 и R_2

уменьшается в течение 4,3 ч выдержки, затем начинает увеличиваться, а спустя 6,3 ч выдержки в агрессивной среде опять уменьшается.

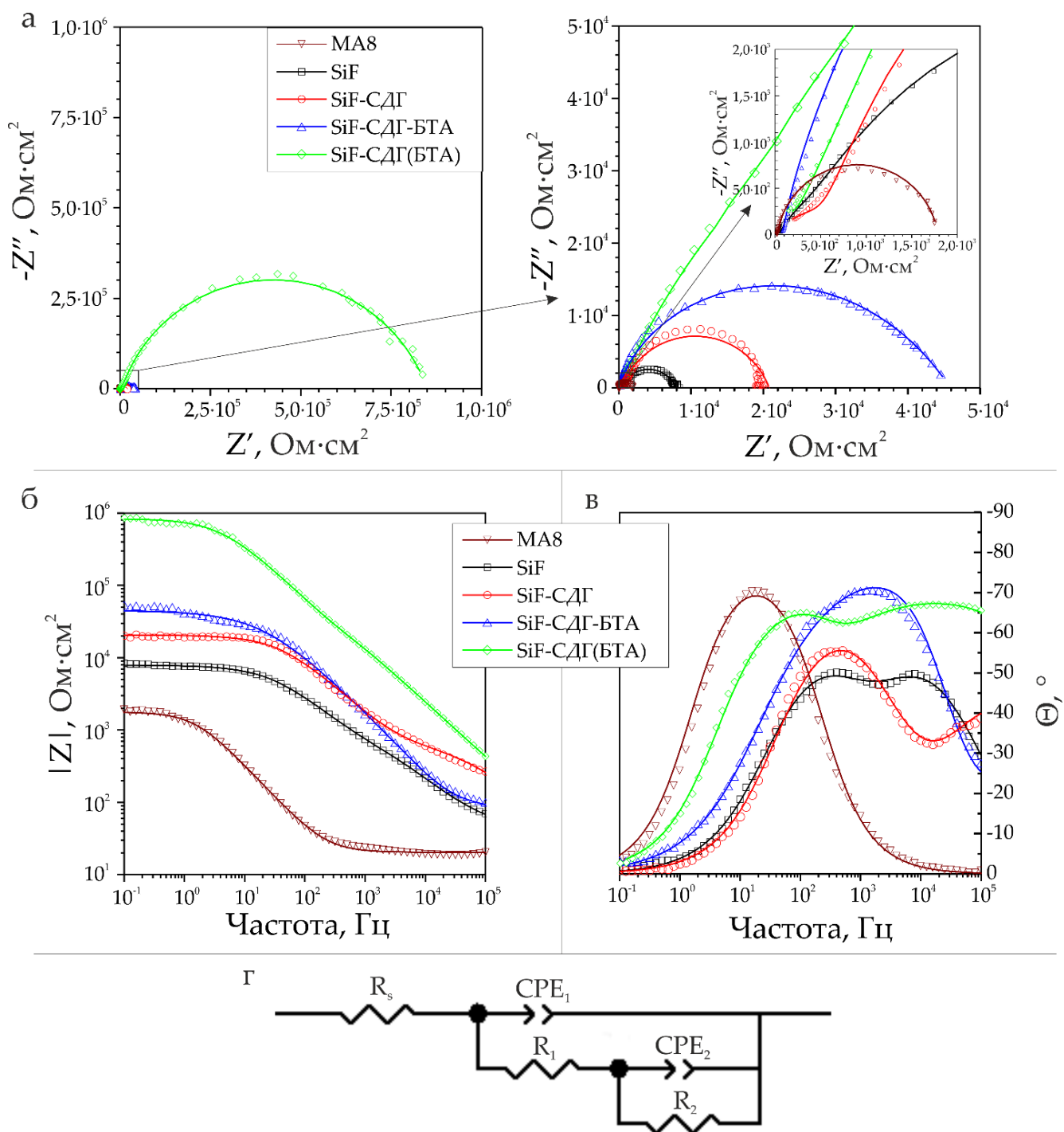


Рисунок 4.10 – ЭИС-спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (изменение модуля импеданса (б) и фазового угла (в) от частоты) для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl, и эквивалентная электрическая схема (г), используемая для расчета параметров спектров

Таблица 4.3 – Изменение расчетных параметров элементов ЭЭС при выдержке образцов с покрытием, полученным двухстадийным и одностадийным способами введения ингибитора в СДГ, в 3,5% растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	$Q_1 \cdot 10^7$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		$Q_2 \cdot 10^7$, См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
SiF-СДГ-БТА						
0,3	2,44	0,749	822	4,64	0,796	47 155
2,3	2,88	0,707	699	4,25	0,898	93 509
4,3	2,13	0,717	616	4,27	0,890	117 330
6,3	2,19	0,719	531	4,65	0,891	89 768
8,4	2,89	0,703	513	5,36	0,871	73 500
10,4	2,12	0,730	475	4,87	0,874	67 434
12,4	2,42	0,731	489	5,08	0,882	56 620
14,4	3,42	0,723	509	4,98	0,881	56 620
16,5	4,59	0,704	465	5,87	0,865	47 683
18,5	3,94	0,726	385	6,27	0,859	44 620
20,5	4,30	0,736	398	6,46	0,856	54 270
22,6	3,38	0,754	317	7,22	0,835	49 933
SiF-СДГ(БТА)						
0,3	0,83	0,769	82259	0,11	0,911	766 460
2,3	1,77	0,722	7973	0,14	0,960	236 000
4,3	2,03	0,723	4739	0,32	0,917	158 350
6,3	1,75	0,752	4989	0,35	0,953	192 360
8,4	3,60	0,699	2888	1,10	0,971	81 864
10,4	7,18	0,677	599	3,20	0,964	107 690
12,4	3,51	0,736	525	3,21	0,958	66 226
14,4	5,56	0,707	545	3,25	0,929	79 158
16,5	4,52	0,727	468	4,10	0,886	64 400
18,5	4,35	0,732	414	5,94	0,849	72 687
20,5	2,84	0,749	348	7,01	0,770	65 609
22,6	2,56	0,759	330	9,75	0,785	59 870

Полученные результаты указывают на то, что эффективность ингибитора в сформированных защитных слоях варьирует в зависимости от метода импрегнирования СДГ-структур. Это связано с тем, что бензотриазол может не только проникать в структуру слоистых двойных гидроксидов, но и адсорбироваться на их поверхности. В случае одностадийного формирования покрытия максимальная активность ингибитора проявляется в первые часы выдержки образца. РФЭС-анализ (Таблица 4.2) позволил

установить более высокую концентрацию БТА на поверхности СДГ для этого образца по сравнению с образцом SiF-СДГ-БТА, сформированным в результате двухстадийного процесса. В результате контакта материала с агрессивной средой происходит выход ингибитора (десорбция) с поверхности защитного слоя и более выражена способность к самовосстановлению в начальной стадии выдержки образца, что подтверждается изменением параметра R_1+R_2 . Следует отметить, что начальное поляризационное сопротивление покрытия SiF-СДГ(БТА) в 90 раз превышало значение данного параметра для образца с базовым ПЭО-слоем. Параметры Q (коэффициент CPE) и n (экспоненциальный коэффициент CPE) изменяются незначительно в процессе выдержки образцов. Однако финальные значения Q_1 и Q_2 возрастают по сравнению с исходной величиной. Вероятно, это связано с частичной деградацией покрытия и уменьшением его толщины. Величина погрешности параметров, рассчитанных с использованием ЭЭС, составила $<5\%$, хи-квадрата χ^2 – около $1 \cdot 10^{-4}$.

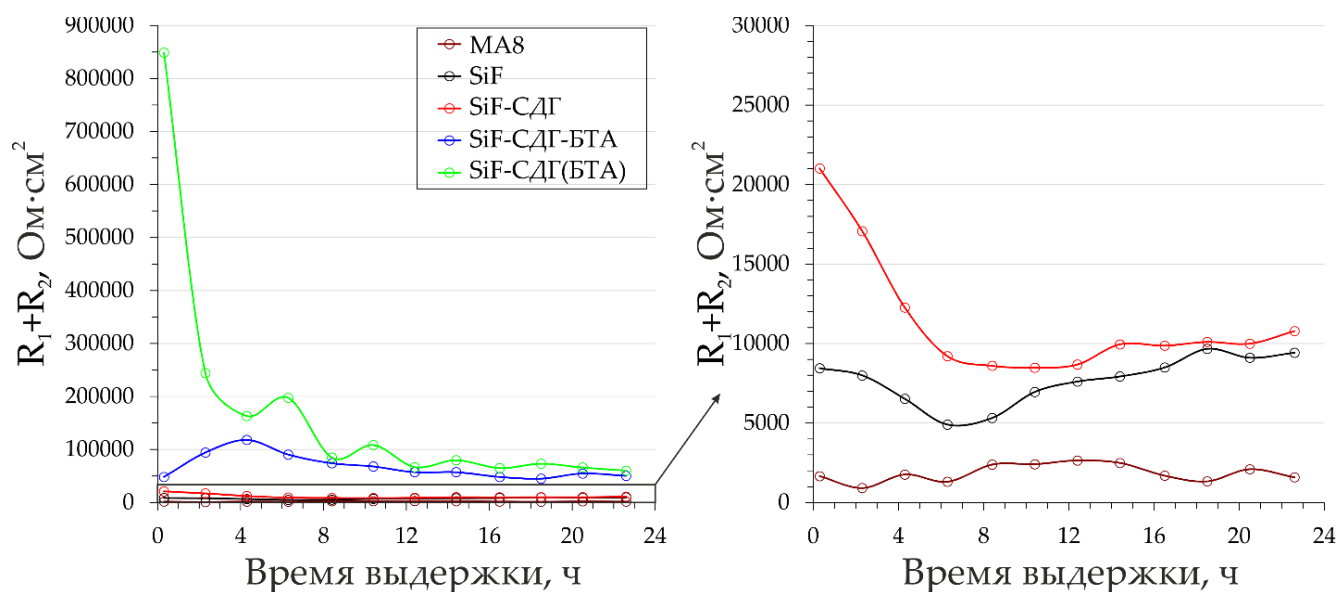


Рисунок 4.11 – Изменение значений R_1+R_2 , рассчитанных для исследуемых образцов (для сплава МА8 без покрытия моделирование импедансных спектров осуществлялось при использовании ЭЭС с одной R_1 – CPE_1 -цепочкой)

Результаты оценки защитных свойств покрытий методом потенциодинамической поляризации представлены на Рисунке 4.12 и в Таблице 4.4.

По данным, полученным с помощью алгоритма LEV, плотность тока коррозии (I_c) снизилась по сравнению с базовым ПЭО-слоем в 4 и 29 раз для покрытий, содержащих СДГ, импрегнированные бензотриазолом при двухступенчатой и одноступенчатой

обработке соответственно. Поляризационное сопротивление (R_p) имело наибольшее значение для образца SiF-СДГ(БТА) (Таблица 3.16). Электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции (Таблица 4.4, в скобках), согласуются с данными, рассчитанными с помощью алгоритма LEV. Наименьшее значение плотности тока коррозии зарегистрировано также для образца SiF-СДГ(БТА).

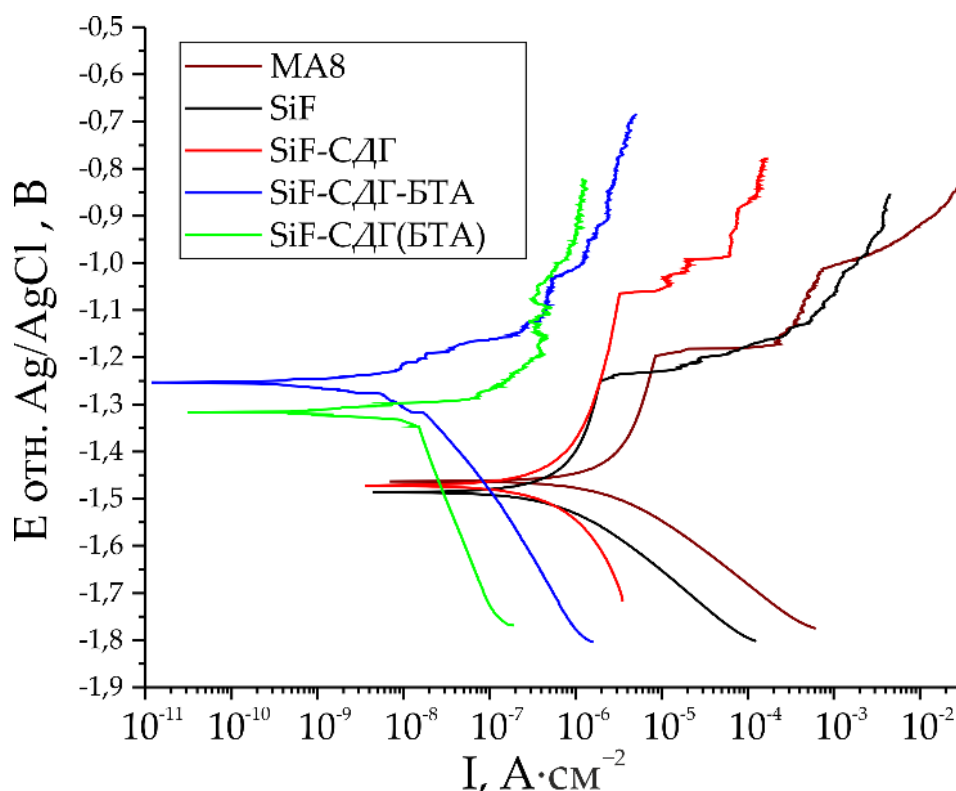


Рисунок 4.12 – ПДП-кривые для образцов после 1 ч выдержки в 3,5% растворе NaCl

Таблица 4.4 – Рассчитанные электрохимические параметры для исследуемых образцов после 1 ч выдержки в 3,5% NaCl (в скобках приведены электрохимические параметры, рассчитанные методом катодной экстраполяции)

Образец	β_a , (мВ)	β_c , (мВ)	E_c , В отн. Ag/AgCl	I_c , A/см ²	R_p , Ом·см ²	$ Z _{f=0,1\Gamma_{ц}}$, Ом·см ²
MA8	43,3	169,9 (140,9)	-1,51 (-1,52)	$1,7 \cdot 10^{-5}$ ($1,1 \cdot 10^{-5}$)	$8,7 \cdot 10^2$	$2,68 \cdot 10^3$
SiF	97,2	251,6 (236,8)	-1,41 (-1,40)	$4,1 \cdot 10^{-7}$ ($3,4 \cdot 10^{-7}$)	$7,4 \cdot 10^4$	$8,37 \cdot 10^3$
SiF-СДГ	135,3	543,7 (327,2)	-1,42 (-1,40)	$3,5 \cdot 10^{-7}$ ($1,7 \cdot 10^{-7}$)	$1,4 \cdot 10^5$	$2,02 \cdot 10^4$
SiF-СДГ-БТА	93,4	183,8 (246,4)	-1,25 (-1,25)	$8,8 \cdot 10^{-8}$ ($1,3 \cdot 10^{-8}$)	$2,9 \cdot 10^6$	$6,56 \cdot 10^4$
SiF-СДГ(БТА)	65,5	484,2 (398,3)	-1,32 (-1,34)	$1,4 \cdot 10^{-8}$ ($1,0 \cdot 10^{-8}$)	$3,4 \cdot 10^6$	$8,48 \cdot 10^5$

4.1.3 Оценка скорости коррозии

На Рисунке 4.13 представлено изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца, в процессе коррозии при выдержке в 3,5% растворе NaCl. Данные для образца из сплава магния МА8 без покрытия приведены для сравнения. Наиболее интенсивное выделение водорода (среди образцов с защитными покрытиями) было установлено для сплава с ПЭО-покрытием. Небольшое замедление на 5-е сутки выдержки может быть связано с образованием пленки из продуктов коррозии – гидроксида магния. Образец SiF-СДГ продемонстрировал схожую тенденцию изменения объема H_2 . Небольшое снижение выделения водорода для этого образца, зарегистрированное между 4-ми и 6-ми сутками выдержки, можно объяснить положительным действием карбонат-ионов, диффундирующих из структуры гидроталькита.

Коррозионное поведение образцов SiF-СДГ(БТА) и SiF-СДГ-БТА в 3,5% растворе NaCl было сходным. На 4-е и 7-е сутки интенсивность выделения водорода снижалась, что может быть следствием активного действия ингибитора.

Изменение значений скорости коррозии, оцененной с использованием двух методов – волюмометрического и гравиметрического (Рисунок 4.14), отражает устойчивую тенденцию к снижению данного параметра для исследуемых образцов в следующем порядке: SiF→SiF-СДГ→SiF-СДГ-БТА→SiF-СДГ(БТА). Скорость коррозии SiF-СДГ(БТА) была примерно на 30 % ниже, чем для образца SiF ($P_H = 0,21 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$ против $0,31 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$).

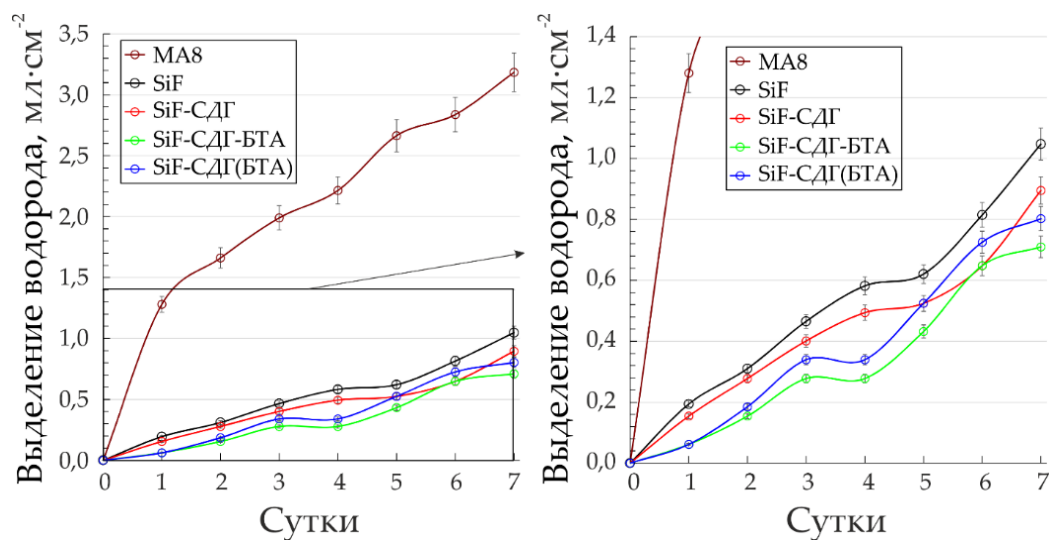


Рисунок 4.13 – Изменение объема выделившегося водорода, нормированного на площадь образца, в течение 7 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl

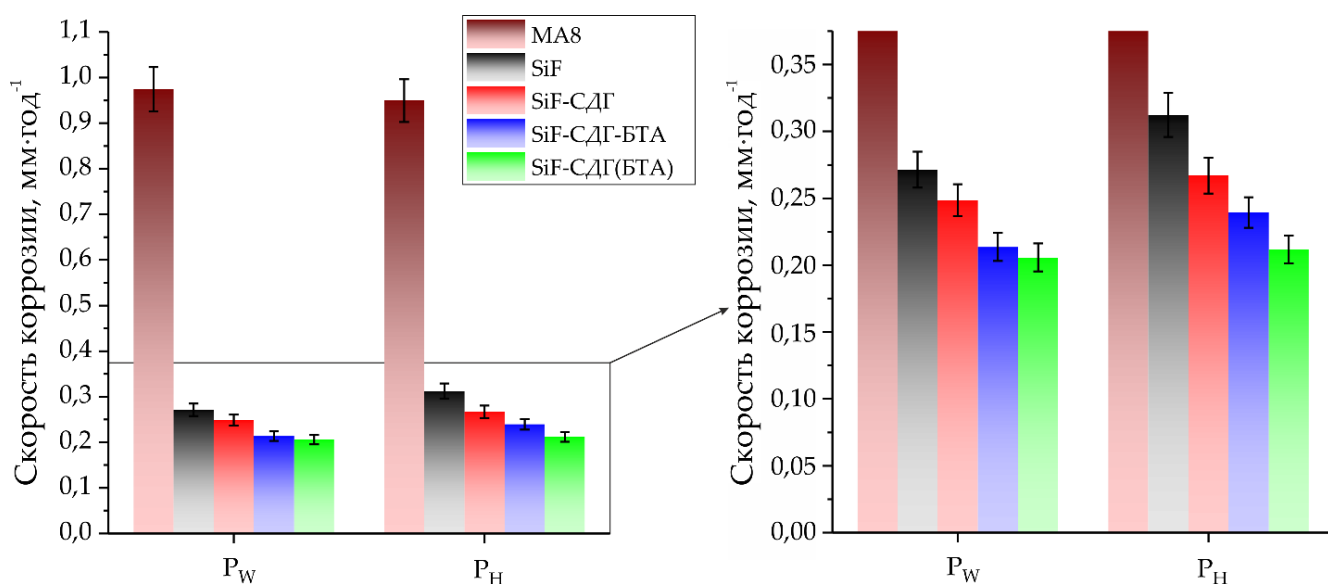


Рисунок 4.14 – Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами, после 7 сут выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl

4.1.4 Исследование свойств самозалечивания

Исследования коррозионного поведения образцов с покрытием на микроуровне проведены с использованием локальных сканирующих электрохимических методов – SVET и SIET [54,139]. На каждом типе покрытия были сформированы два искусственных дефекта для имитации локальных повреждений и изучения процесса самовосстановления.

Для образца с ПЭО-покрытием (SiF) на карте распределения pH (Рисунок 4.15) в области дефекта обнаруживаются участки локального повышения водородного показателя (область, отмеченная синим цветом). Площадь их со временем увеличивается, что указывает на интенсивный коррозионный процесс. Это защелачивание является результатом протекания катодной реакции при коррозии магния, характеризующейся выделением H_2 и OH^- . Карта распределения локальных значений плотности тока (Рисунок 4.16, образец SiF) отражает расширение анодной зоны (область, отмеченная красным цветом) внутри области дефекта с течением времени выдержки образца. Аналогичные наблюдения были сделаны для образца SiF-CDГ. SIET- и SVET-карты отображают увеличение площади зоны с высокими значениями локального pH и локальной плотности тока. Поскольку в составе защитных покрытий нет веществ, снижающих интенсивность коррозионного процесса после образования дефектов, образцы начинают активно разрушаться. Напротив, для образцов, содержащих ингибитор коррозии, наблюдалось снижение локальных токов и уменьшение площади щелочной области внутри дефекта при выдержке образцов в коррозионной среде. В случае образца

SiF-СДГ(БТА) изменения pH и локальной плотности тока более выражены в сравнении с SiF-СДГ-БТА. Снижение электрохимической активности области с высокими локальными pH и плотностью анодного тока в зоне дефектов происходит через 8 ч выдержки для образцов с бензотриазолом.

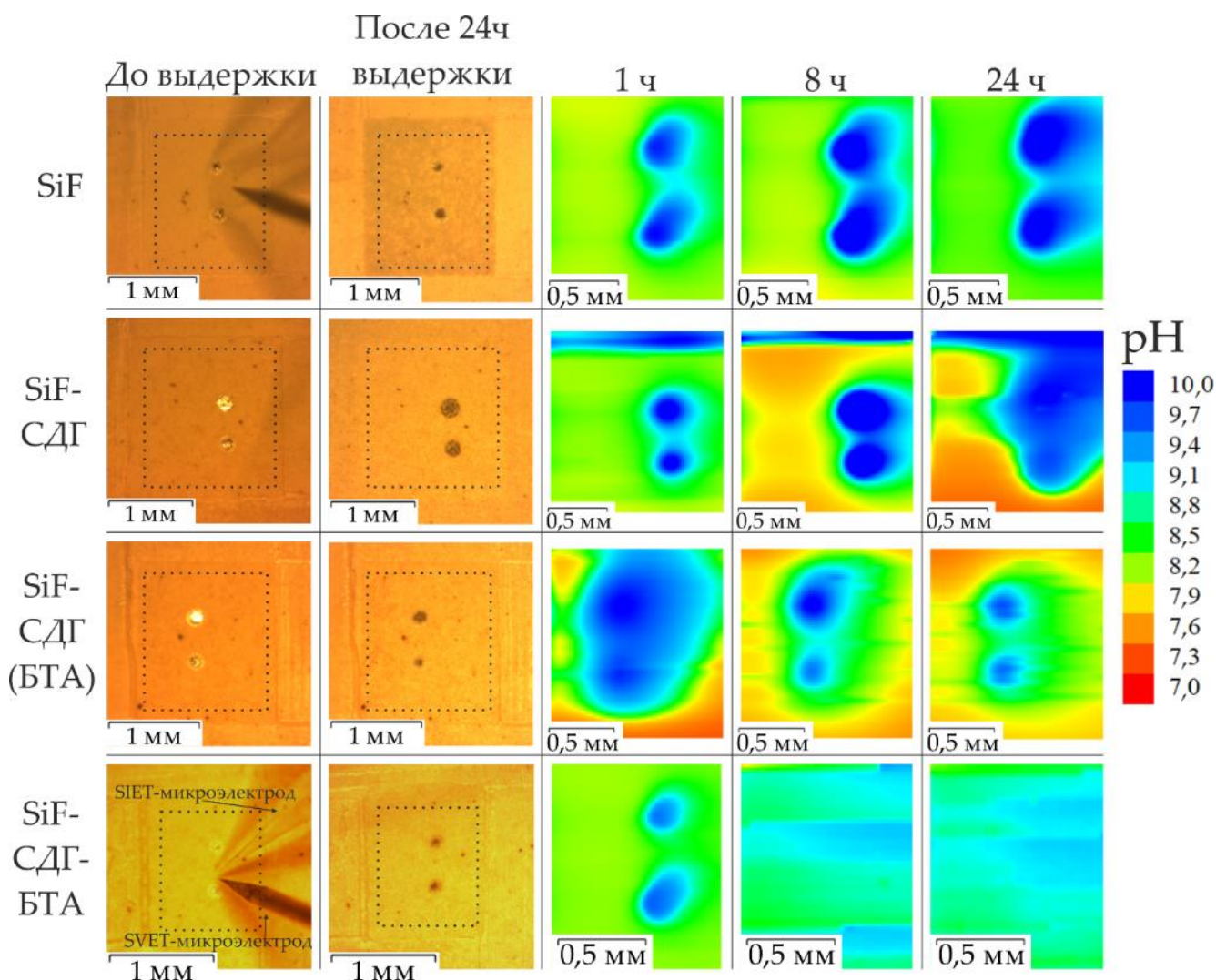


Рисунок 4.15 – Распределение локального pH (SIET-карты) на поверхности защитных покрытий с искусственно созданными дефектами, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

Полученные с помощью локальных сканирующих электрохимических методов результаты обобщены в виде гистограмм (Рисунок 4.17), отражающих минимальные и максимальные значения локального pH и локальной плотности тока для каждого образца. Изменение во времени этих параметров свидетельствует о пассивации образцов с покрытиями, содержащими ингибитор. Для образцов же, не содержащих бензотриазол, интенсивность коррозионной активности возрастает со временем выдержки.

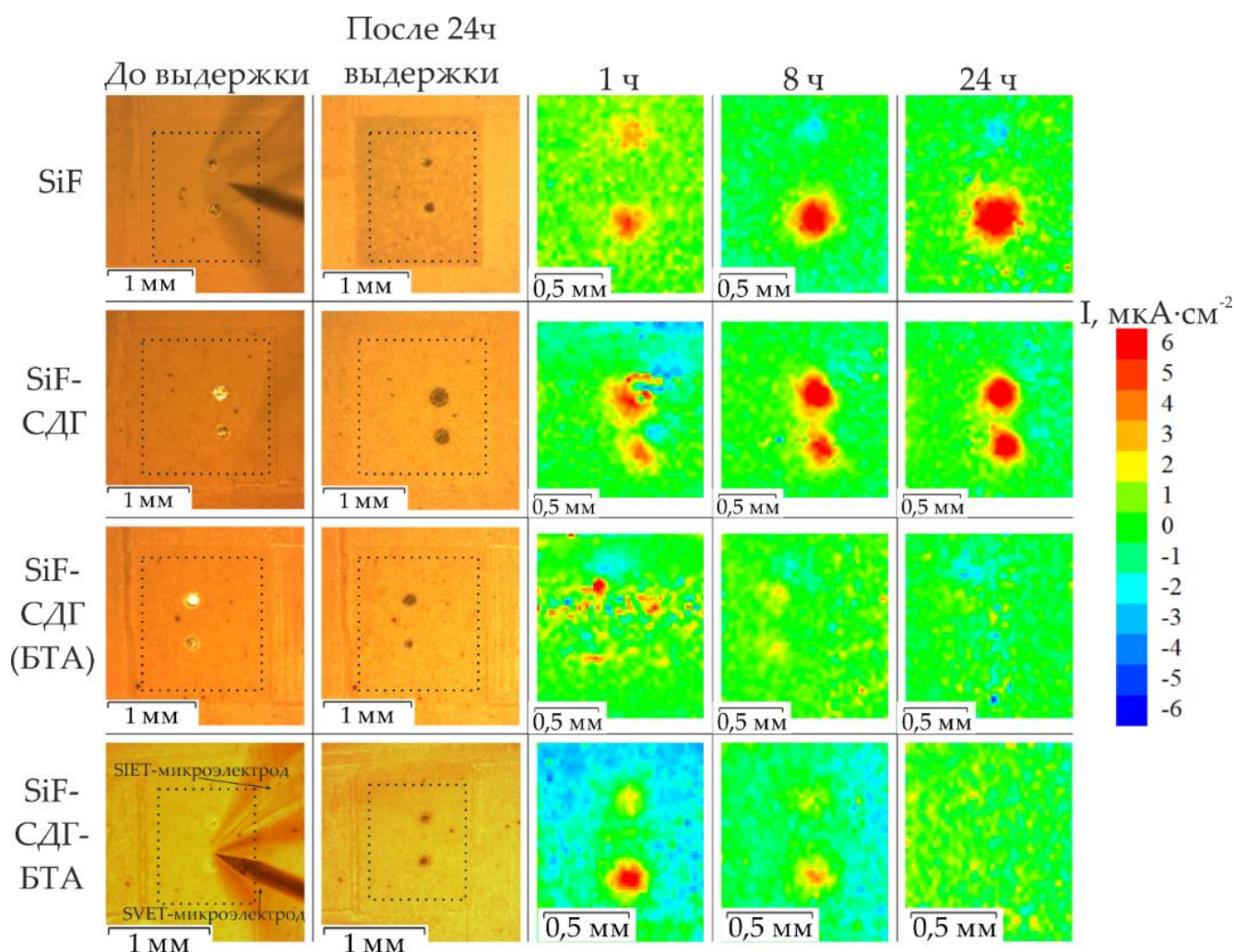


Рисунок 4.16 – Распределение локальной плотности тока (SVET-карты) для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий, полученное при разном времени выдержки образцов в 3,5% растворе NaCl, и оптические изображения сканированных участков

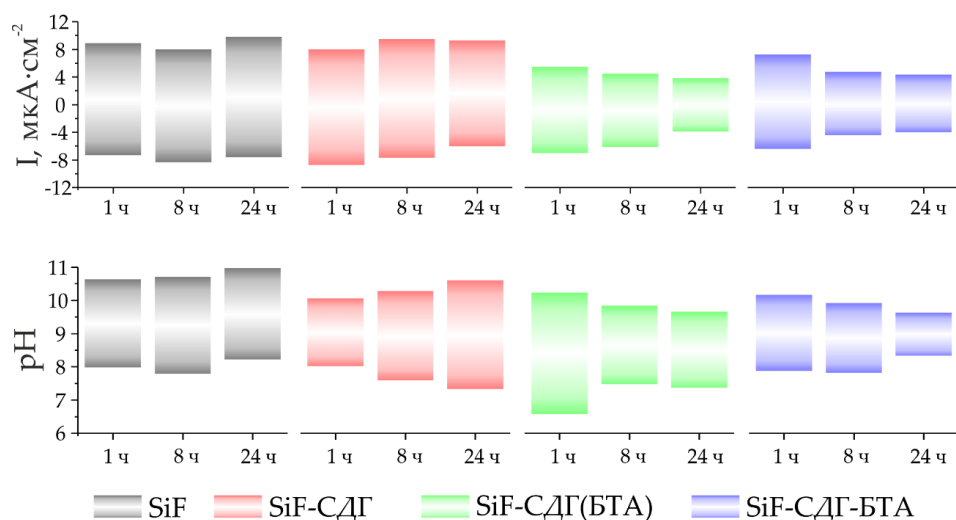


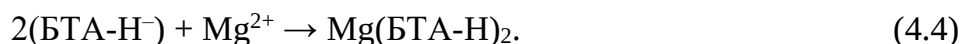
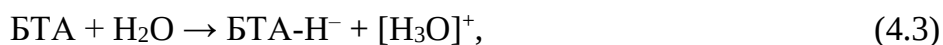
Рисунок 4.17 – Изменение локального pH и локальной плотности тока для образцов с искусственно созданными дефектами на поверхности защитных покрытий при выдержке в 3,5 % растворе NaCl

4.1.5 Механизм активной антикоррозионной защиты

На основе анализа полученных экспериментальных данных предложен механизм процесса самовосстановления покрытия, содержащего пленку из слоистых двойных гидроксидов, пропитанную ингибитором (SiF-СДГ(БТА)). Для сравнения приводим модель коррозионной деградации сплава с базовым ПЭО-слоем.

Инициация коррозии происходит в области образования дефекта гибридного покрытия, состоящего из ПЭО-слоя и СДГ-слоя, импрегнированного бензотриазолом (Рисунок 4.18, Ia). При контакте зоны дефекта с агрессивной средой происходит локальное подщелачивание среды и растворение магния согласно реакциям 3.3–3.7 (Рисунок 4.18, IIa).

Во время коррозионного процесса анион бензотриазола ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3^-$) (обозначим его (БТА-Н) $^-$) диффундирует и образует в зоне дефекта комплекс $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$ (обозначен $\text{Mg}(\text{БТА-Н})_2$) согласно реакциям 4.3 и 4.4 (Рисунок 4.18, IIa). Молекулы БТА и комплекс $\text{Mg}(\text{БТА-Н})_2$ образуют участки, на которых происходит активация образования $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (реакция 3.7) (Рисунок 4.18, IIIa).



В области дефекта в базовом ПЭО-покрытии, не содержащем СДГ и ингибитора (Рисунок 4.18, Ib), также иницируется процесс деградации магниевового сплава (Рисунок 4.18, IIб), но в результате формируется некристаллический и неплотный слой гидроксида магния (Рисунок 4.18, IIIб). В образце же SiF-СДГ(БТА) (Рисунок 4.18, IIIa) образуется более компактный и кристаллический $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Следовательно, кристаллизация продуктов коррозии происходит с большей скоростью, что приводит к более эффективному заживлению дефектного участка поверхности [80,103,158,159]. Возможное образование комплекса $\text{Mg}(\text{БТА-Н})_2$ (реакция 4.4) также может препятствовать снижению коррозионной активности образца с гибридным ингибиторсодержащим покрытием.

Таким образом, на основе силикатно-фторидного ПЭО-покрытия на сплаве МА8 посредством обработки горячим раствором были сформированы слоистые двойные гидроксиды в виде гидроталькита, в которые введен ингибитор коррозии бензотриазол – или одновременно с синтезом СДГ, или путем последующей импрегнации СДГ. Методами РФА, РФЭС и рамановской спектроскопии подтверждено образование СДГ и

наличие БТА как на поверхности, так и в межслоевом пространстве структуры (в случае одностадийного метода – с увеличением межплоскостного расстояния). Гибридное покрытие SiF-СДГ(БТА) характеризуется более равномерным распределением ингибитора и его включением в межслоевое пространство, что подтверждается ростом параметра d_{006} .

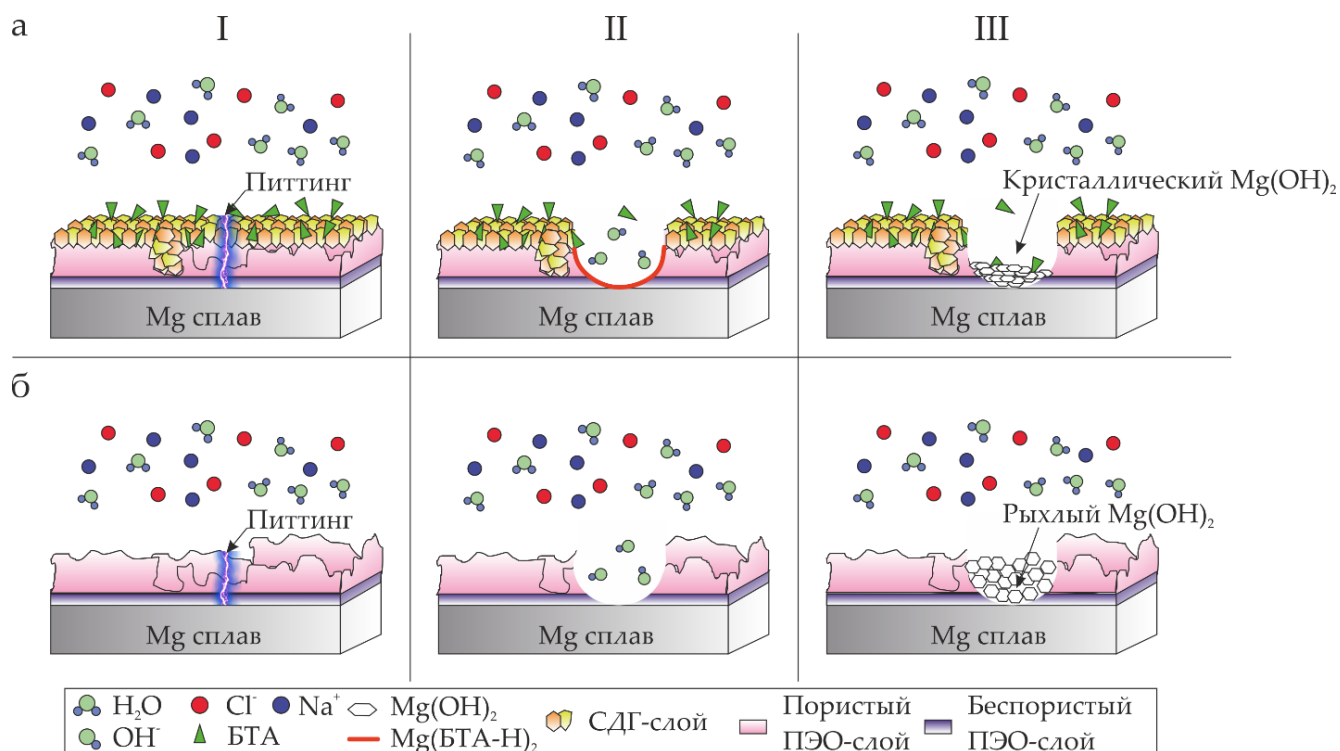


Рисунок 4.18 – Механизм коррозионной деградации магниевого сплава с SiF-СДГ(БТА)- (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициация коррозионного процесса, приводящая к растворению магниевой матрицы (а, б); диффузия БТА в дефектную зону с возможным образованием $Mg(BTA-H)_2$ (а); III – молекулы БТА и слой $Mg(BTA-H)_2$ ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $Mg(OH)_2$ (а); рыхлые продукты $Mg(OH)_2$ формируются в зоне дефекта ПЭО-покрытия (б)

Электрохимические испытания показали, что SiF-СДГ(БТА) обладает наилучшими защитными свойствами: поляризационное сопротивление выше в 90 раз, а плотность тока коррозии ниже в 29 раз, чем в базовом ПЭО-слое; а модуль импеданса достигает $8,48 \cdot 10^5$ Ом·см² (при $8,37 \cdot 10^3$ Ом·см² для базового SiF-покрытия). Скорость коррозии для образца с данным защитным слоем уменьшается на 30 % по сравнению с ПЭО-покрытием. Локальные электрохимические методы (SVET/SIET) подтвердили способность к самозалечиванию: в области искусственно созданных дефектов происходит диффузия БТА, образуется комплекс $Mg(BTA-H)_2$ и формируется плотный слой $Mg(OH)_2$, которые эффективно залечивают микрповреждение. Синтез СДГ-содержащего покрытия,

импрегнированного БТА одностадийным способом, обеспечивает более длительное и стабильное ингибирующее действие, чем двухстадийная обработка ПЭО-слоя [81,82,87,94]. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования БТА в системах активной защиты, основанных на сочетании ПЭО-матрицы и слоистых наноконтейнеров. Предложенный механизм активной защиты включает высвобождение БТА из межслоевого пространства СДГ при интенсификации коррозии сплава, что создает возможности для реализации управляемой антикоррозионной защиты магниевых сплавов [70].

4.2 СДГ-содержащие покрытия с олеатом натрия

В предыдущем разделе была изучена интеркаляция бензотриазола в Mg-Al слоистые двойные гидроксиды, полученные *in situ* на ПЭО-покрытии магниевого сплава МА8, и исследованы антикоррозионные свойства сформированного защитного слоя [50].

На основании полученных результатов было решено исследовать другой биосовместимый ингибитор – олеат натрия для оценки его эффективности в средах, имитирующих жидкости человеческого тела, поскольку именно такие среды являются релевантными для биомедицинских применений магниевых имплантатов и позволяют более корректно оценить перспективы практического использования подобных гибридных покрытий.

4.2.1 Микроструктура, морфология и состав покрытий

Результаты исследования морфологии сформированных покрытий показаны на Рисунке 4.19, а элементный состав представлен в Таблице 4.5. Постобработка олеатом натрия образца, покрытого слоистыми двойными гидроксидами (двухстадийный синтез), не изменяет морфологию СДГ, образованных на поверхности ПЭО-слоя (SiF-СДГ-ОЛ, Рисунок 4.19, а1). Однако включение олеата натрия в процессе формирования СДГ (одностадийный синтез) вызывает значительные изменения морфологической структуры (SiF-СДГ(ОЛ), Рисунок 4.19, б1). Листовидные (пластинчатые) кристаллы СДГ покрываются олеатом натрия и поверхность становится заметно более гладкой, поскольку большинство пор запечатываются ингибитором.

Это наблюдение подтверждается СЭМ-изображениями высокого разрешения (Рисунок 4.19, а2 и б2). Анализ рисунков 4.19 а2 и б2 показывает, что размер кристаллитов

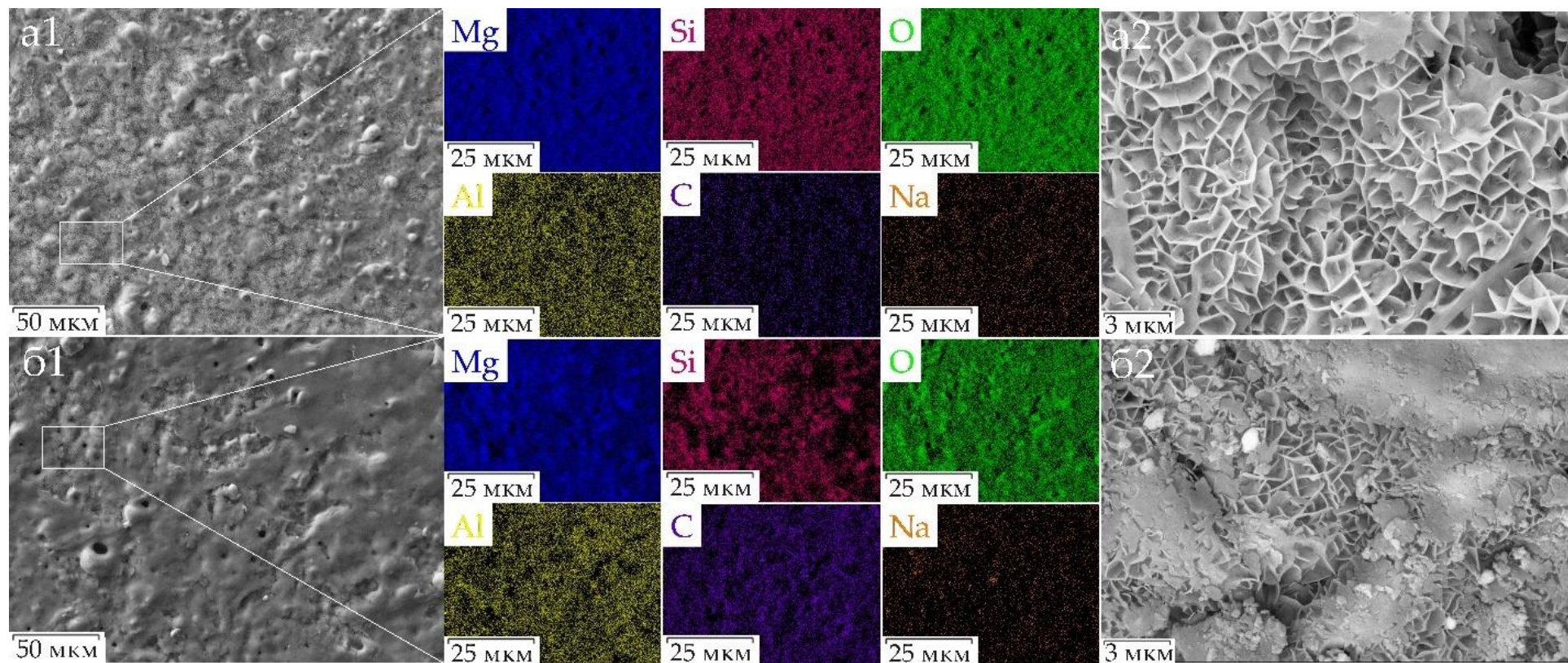


Рисунок 4.19 – СЭМ-изображения поверхности образцов SiF-СДГ-ОЛ (а1) и SiF-СДГ(ОЛ) (б1), а также ЭДС-карты распределения элементов. СЭМ-изображения высокого разрешения поверхности образцов SiF-СДГ-ОЛ (а2) и SiF-СДГ(ОЛ) (б2)

различается в зависимости от метода синтеза гибридного покрытия. При двухстадийном синтезе (сначала образование СДГ, затем обработка олеатом натрия) кристаллиты СДГ крупнее (около 4–5 мкм) по сравнению с одностадийным (образование СДГ в присутствии олеата натрия) (около 1–2 мкм). Одностадийный синтез также приводит к герметизации СДГ, что подтверждается наличием гладких участков с кристаллами СДГ, расположенными по краям. Аналогичный эффект влияния олеата натрия на структуру СДГ был показан в работе [160].

Равномерное распределение элементов по поверхности подтверждает присутствие Mg, Si и O в качестве основных компонентов ПЭО-слоя. Кроме того, наличие СДГ и ингибитора в составе гибридного покрытия подтверждается фиксацией таких элементов, как Al и C. Примечательно, что содержание C в SiF-СДГ(ОЛ) значительно выше, чем в других образцах (Таблица 4.5). Это говорит о высоком содержании ингибитора на поверхности СДГ в образце SiF-СДГ(ОЛ).

Таблица 4.5 – Элементный состав покрытий (в ат.%) согласно ЭДС-анализу

Образец	C	O	Mg	Al	Si	Na
SiF-СДГ	22,2	51,2	19,5	2,1	4,9	0,0
SiF-СДГ-ОЛ	18,9	56,0	17,7	2,6	4,3	0,4
SiF-СДГ(ОЛ)	46,8	38,4	10,3	2,2	2,1	0,3

СЭМ–ЭДС-изображения поперечных сечений образцов SiF-СДГ-ОЛ (Рисунок 4.20а) и SiF-СДГ(ОЛ) (Рисунок 4.20б) показывают наличие алюминия в поверхностном слое ПЭО-покрытия. Образование слоя, содержащего алюминий, является результатом синтеза СДГ. Кроме того, фиксируется также присутствие магния, кремния, кислорода и фтора в качестве основных компонентов, формирующих ПЭО-покрытие.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (Рисунок 4.21), покрытие образцов содержит фазы магния (Mg), периклаза (MgO), форстерита (Mg_2SiO_4) и гидроталькита ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$). Присутствие фазы магния объясняется наличием в образце магниевой подложки, тогда как фазы форстерита и периклаза являются основными компонентами ПЭО-покрытия. Гидроталькит – это фаза СДГ, которая образуется в результате модификации ПЭО-покрытия. В спектрах образца,

содержащего СДГ (SiF-СДГ-ОЛ), наблюдаются пики при 12° , 24° и 36° , которые обычно связаны с набором кристаллографических плоскостей в гидротальките [83].

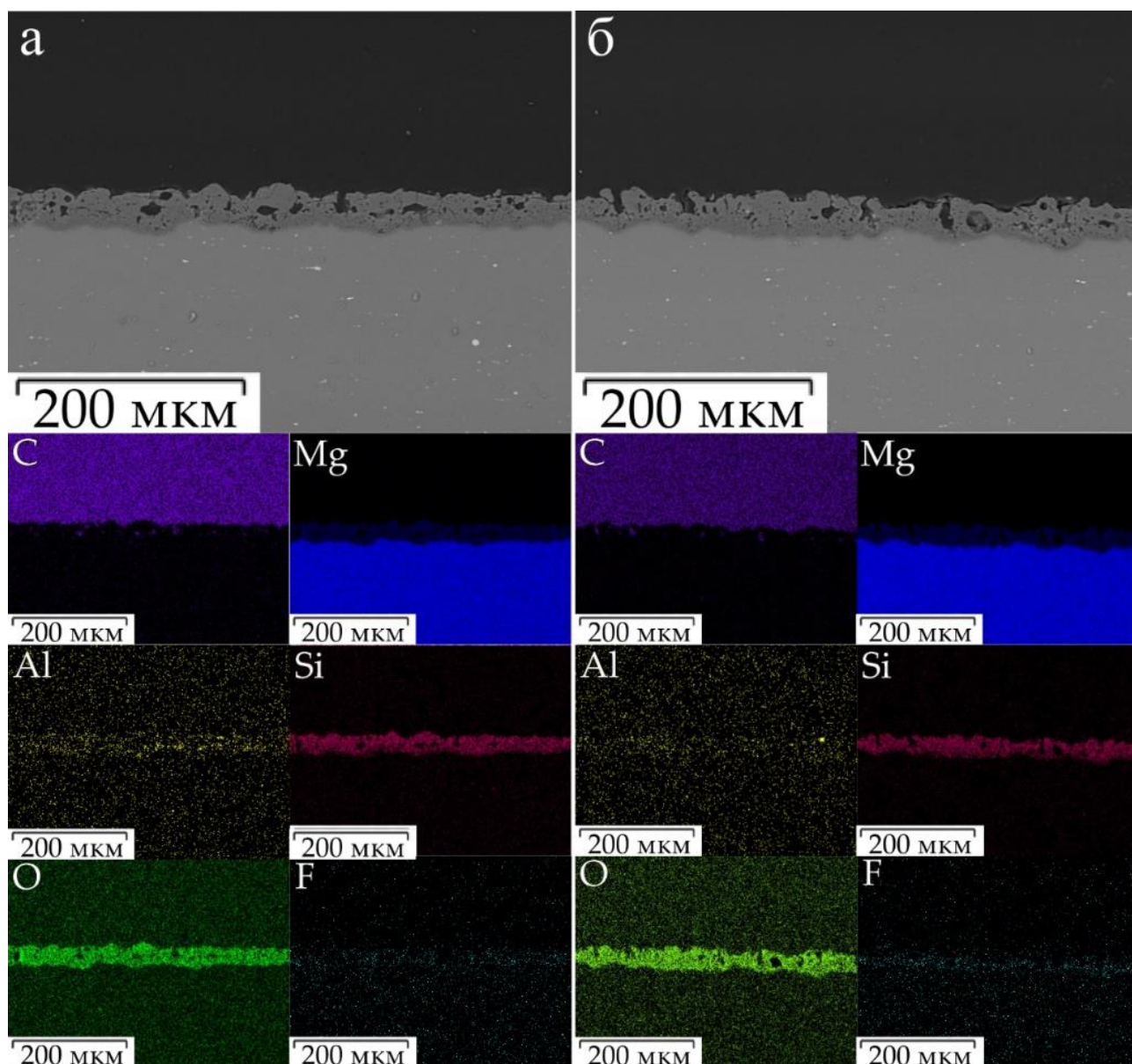


Рисунок 4.20 – СЭМ-изображения поперечных сечений образцов SiF-СДГ-ОЛ (а) и SiF-СДГ(ОЛ) (б), а также ЭДС-карты распределения элементов

По данным рентгеновской дифракции (Рисунок 4.21а), эти пики отсутствовали для SiF-СДГ(ОЛ). Поэтому этот образец был дополнительно исследован с помощью рентгеновской дифракции в геометрии скользящего падения (Рисунок 4.21б). При анализе методом GIXRD для SiF-СДГ(ОЛ) наблюдались все пики, характерные для гидроталькита. Полученные результаты показывают, что синтез СДГ в присутствии олеата натрия приводит к уменьшению размера кристаллитов СДГ и затрудняет обнаружение этой структуры на поверхности [160]. Обнаруженный пик при 53°

соответствует рентгеновским дифракционным отражениям в призматической плоскости структуры СДГ [83].

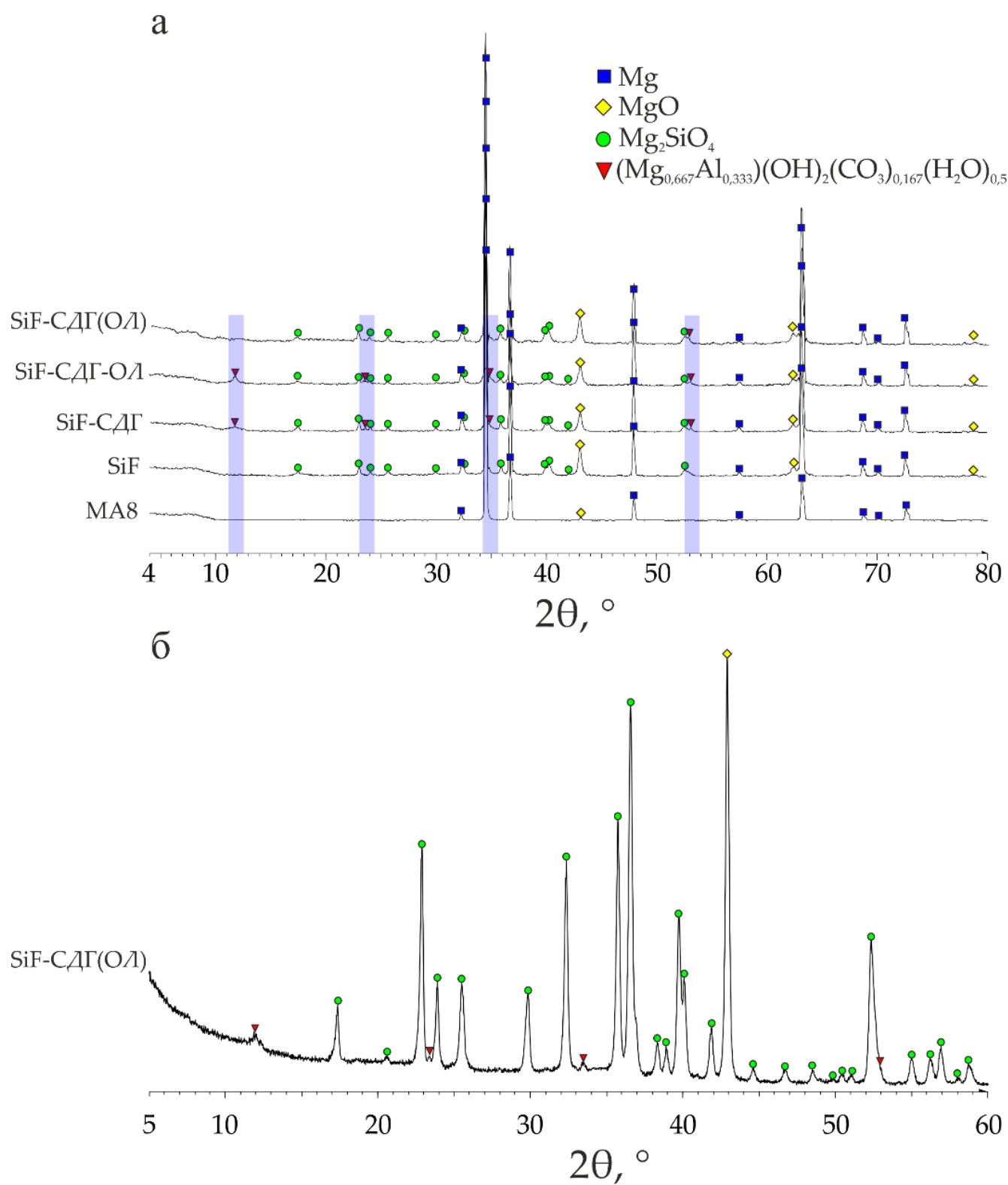


Рисунок 4.21 – Дифрактограммы для сплава МА8 с различными защитными покрытиями, полученные методом РФА (а) и GIXRD (б) для образца SiF-СДГ(ОЛ)

Для изучения распределения фаз по поверхности сформированных гибридных покрытий, содержащих слоистые двойные гидроксиды, использовалась микрорентгеновская дифракция (μ XRD) в геометрии отражения с применением синхротронного излучения (Рисунок 4.22).

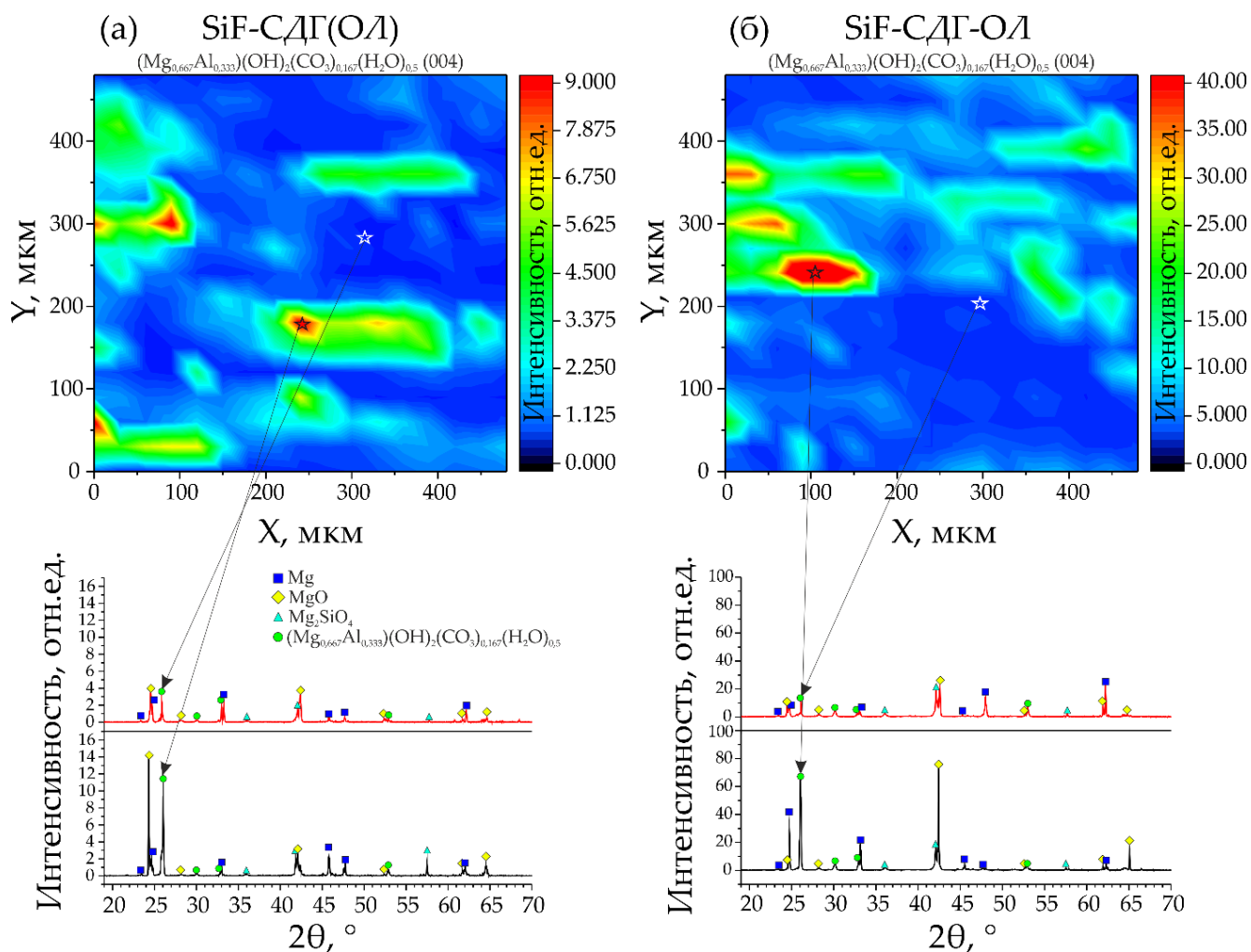


Рисунок 4.22 – 2D-карты распределения гидроталькита на поверхности SiF-СДГ(ОЛ) (а) и SiF-СДГ-ОЛ (б); РФА-диаграммы, полученные в исследуемой области

Согласно анализу карт распределения гидроталькита на поверхности образцов SiF-СДГ(ОЛ) и SiF-СДГ-ОЛ, максимальная интенсивность сигнала, зарегистрированного на поверхности образца SiF-СДГ(ОЛ), составила 9 а.е., тогда как интенсивность сигнала для SiF-СДГ-ОЛ достигла 40 а.е. (Рисунок 4.22). Эта разница объясняется вкладом олеата натрия в процесс образования СДГ на поверхности ПЭО-покрытия. Образование слоя СДГ в SiF-СДГ(ОЛ) происходило в присутствии олеата натрия, что привело не только к включению олеата в структуру СДГ, но и к его преимущественному осаждению на

поверхности слоистых двойных гидроксидов. Было обнаружено неравномерное распределение фаз по поверхности, но присутствие СДГ было подтверждено во всех точках исследованной области.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия использовалась для определения энергии связи электронов и анализа химического состава полученных покрытий. На Рисунке 4.23 представлены спектры высокого разрешения C (1s), Al (2p) и O (1s), в Таблице 4.6 приведены количественные характеристики каждого элемента.

Во всех покрытиях был обнаружен кремний в виде силиката магния, Mg_2SiO_4 , с содержанием его от 5,5 до 9,7 ат.%. Алюминий в состоянии Al^{3+} содержался в аналогичных количествах практически во всех образцах (5,8–7,8 ат.%). Однако в образцах, обработанных олеатом натрия (SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ)), до травления Ag^+ было более низкое относительное содержание алюминия (4,3 и 2,0 ат.% соответственно). Это снижение можно объяснить присутствием ингибитора в покрытии. В этих образцах отмечено более высокое относительное содержание алифатического углерода, который является основным элементом молекул олеата натрия. Содержание алифатического углерода на поверхности составляло 28,7 ат.% для SiF-СДГ-ОЛ и 44,8 ат.% для SiF-СДГ(ОЛ), после травления покрытия содержание данного элемента снижалось до 10,2 и 20,2 ат.% соответственно. Для образца SiF-СДГ содержание алифатического углерода составило 10,1 ат.% на поверхности и 3,8 ат.% после травления, что объясняется присутствием ЭДТА, используемого при формировании СДГ. Присутствие углерода в состоянии $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ также связано с включением олеата и ЭДТА в состав покрытия. Спектры C (1s) показали наличие углерода в форме CO_3^{2-} , что является результатом присутствия карбонат-аниона в межслоевом пространстве СДГ. Кроме того, во всех покрытиях в составе защитного слоя обнаружены натрий в форме Na^+ , магний в таких формах, как Mg^{2+} , Mg^0 и $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$, а также кислород в различных формах (SiO_x , AlO_x , CO_3^{2-} , OH^- , MgO) (Таблица 4.6). Следует отметить, что после травления содержание веществ, связанных с составом базового ПЭО-слоя (MgO , Mg_2SiO_4), увеличилось из-за удаления аргоном части СДГ с ингибитором коррозии.

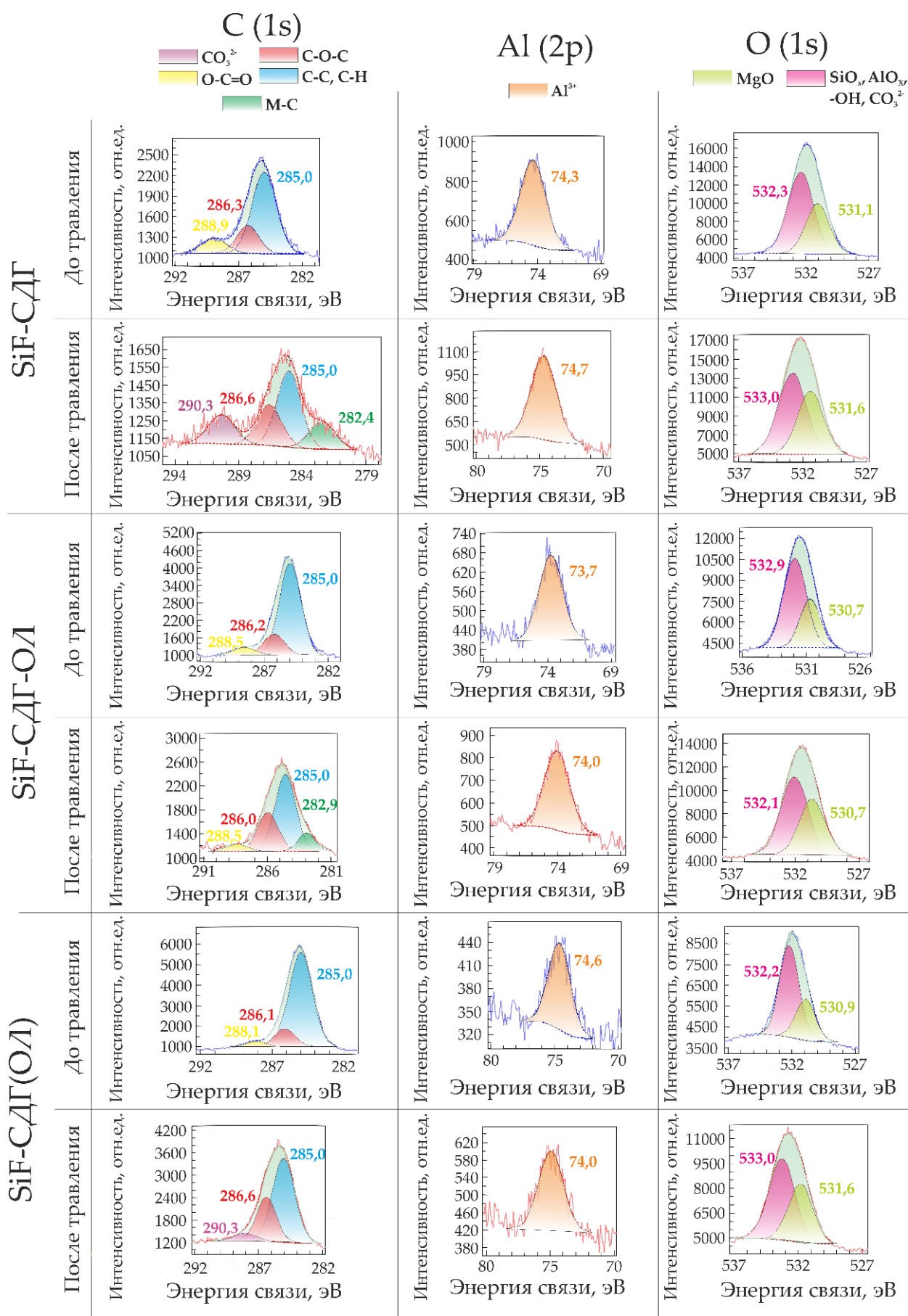


Рисунок 4.23 – РФЭС-спектры высокого разрешения для C (1s), Al (2p), O (1s) образцов SiF-СДГ, SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ)

Таблица 4.6 – Энергия связи электронов (эВ) и химический состав (ат.% в скобках) исследованных покрытий (верхняя строка – до травления, нижняя – после)

Элемент	Химическое состояние	SiF-СДГ	SiF-СДГ-ОЛ	SiF-СДГ(ОЛ)
O (1s)	SiO _x , AlO _x , CO ₃ ²⁻ , OH ⁻	532,3 (30,3)	532,9 (24,6)	532,2 (16,2)
		533,0 (29,9)	533,0 (26,9)	533,0 (20,0)
	MgO	531,1 (18,4)	530,7 (12,0)	530,9 (7,2)
		531,6 (21,7)	530,7 (17,9)	531,6 (14,4)
C (1s)	CO ₃ ²⁻	–	–	–
		290,3 (1,6)	–	290,3 (2,3)
	O–C=O	288,9 (2,2)	288,5 (2,2)	288,1 (2,2)
		–	288,5 (1,3)	–
	C–O–C	286,3 (3,0)	286,2 (6,2)	286,1 (7,7)
		286,6 (2,2)	286,0 (5,1)	286,6 (10,1)
	C–C, C–H	285,0 (10,1)	285,0 (28,7)	285,0 (44,8)
		285,0 (3,8)	285,0 (10,2)	285,0 (20,2)
	M–C	–	–	–
Mg (2p)	Mg ²⁺ , Mg ⁰ , Mg(OH) ₂ /MgO	50,6 (20,1)	49,8 (14,4)	50,7 (10,8)
		51,1 (22,4)	50,5 (20,9)	50,9 (16,2)
Na (1s)	Na ⁺	1072,5 (1,8)	1071,1 (0,9)	1071,6 (3,6)
		1072,8 (1,3)	1072,2 (0,2)	1072,8 (2,9)
Al (2p)	Al ³⁺	74,3 (6,5)	73,7 (4,3)	74,6 (2,0)
		74,7 (7,8)	74,0 (5,8)	74,0 (6,9)
Si (2p)	Mg ₂ SiO ₄	102,7 (7,6)	101,8 (6,7)	102,5 (5,5)
		103,1 (7,9)	102,3 (9,7)	102,8 (7,0)

Рамановская спектроскопия использовалась для подтверждения присутствия СДГ и олеата натрия на поверхности покрытий (Рисунок 4.24).

Рамановские спектры, полученные для SiF-СДГ, SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ), показывают два пика, характерных для структуры СДГ. Слабые пики при 210 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям связи Me–O, а пики высокой интенсивности при 1062 см⁻¹ связаны с симметричными валентными колебаниями CO₃²⁻ [83].

Полосы, относящиеся к олеату натрия, наблюдаются для SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ). Пики, связанные с крутильными и ножничными колебаниями группы CH₂, отмечены при 1303 см⁻¹ и 1444 см⁻¹ соответственно [161]. Пики при 698 см⁻¹ и 976 см⁻¹ связаны с внеплоскостными деформационными колебаниями δ(CH). Сильный пик при 1245 см⁻¹ относится к внутриплоскостным деформационным колебаниям δ(CH) [161,162]. Пики при 922, 1574 и 1682 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям ν(α-C–C), ν(C=O) и ν(cis-C=C) соответственно [162]. Пик при 1062 см⁻¹, наблюдаемый для симметричных

валентных колебаний CO_3^{2-} в СДГ, также связан с асимметричными валентными колебаниями $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C})$ в алкильной цепи олеата [161,162]. Пики при 1109 см^{-1} и 1131 см^{-1} относятся к симметричным валентным колебаниям $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C})$ в алкильной цепи для групп $(-\text{COO}-)$ и $-\text{CH}_3$ соответственно [161].

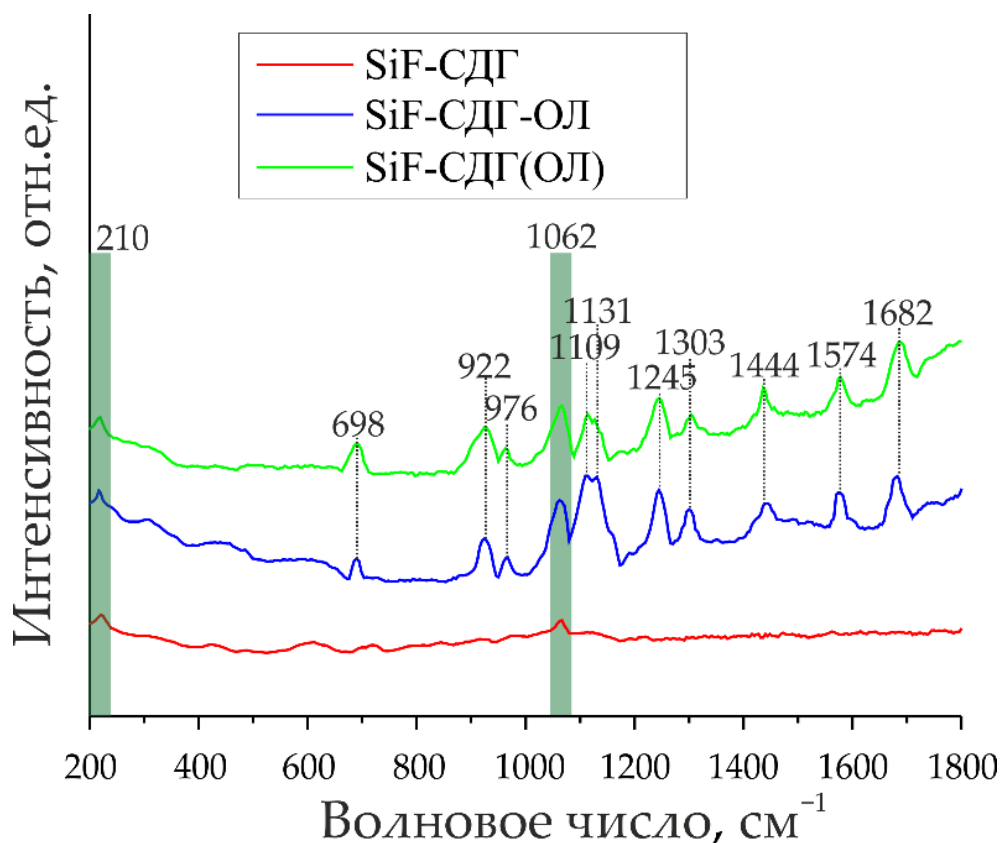


Рисунок 4.24 – КР-спектры, полученные при анализе защитных покрытий. Зелеными блоками отмечены пики СДГ, пунктирными линиями – пики олеата натрия

4.2.2 Электрохимические свойства покрытий

На диаграммах Найквиста и Боде представлены импедансные спектры, записанные после 24 ч выдержки образца в 0,9% растворе NaCl (Рисунок 4.25).

Наибольший модуль импеданса на частоте $f = 0,1$ Гц наблюдается для образца SiF-CDG(OL) ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 1,1 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Пособработка ПЭО-покрытия, содержащего СДГ, раствором олеата натрия также улучшила его защитные свойства ($|Z|_{f=0,1\text{ Гц}} = 2,4 \cdot 10^4$ и $1,3 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для SiF-CDG-ОЛ и SiF-CDG соответственно).

Эквивалентная электрическая схема, используемая для аппроксимации экспериментальных спектров ЭИС, включала сопротивление электролита (R_s) и две последовательно-параллельные цепи $R-CPE$ [50]. Для образца МА8, погруженного в 0,9% раствор NaCl, применена упрощенная модель ЭЭС с одной цепью $R-CPE$. Элемент

постоянной фазы (CPE) использовался вместо идеального конденсатора из-за неоднородности покрытия. Цепочка R_1 –CPE₁ описывает сопротивление пористого слоя и геометрическую емкость сформированного покрытия, в то время как R_2 –CPE₂ соответствует сопротивлению и емкости внутреннего, беспористого слоя покрытия.

Анализируя расчетные параметры (Таблица 4.7), видим, что коэффициенты Q_1 и Q_2 уменьшались в следующем порядке: SiF-СДГ(ОЛ)→SiF-СДГ-ОЛ→SiF-СДГ→SiF→МА8. Эта тенденция свидетельствует об увеличении толщины покрытия в результате модификации поверхности сплава Mg. Экспоненциальные коэффициенты n_1 и n_2 варьировали от 0,70 до 0,93 и от 0,68 до 0,92 соответственно, что указывает на емкостную природу CPE.

Для образца SiF-СДГ(ОЛ) установлены самые высокие значения сопротивления R_1 и R_2 среди всех протестированных образцов, что демонстрирует превосходные барьерные свойства покрытий, обработанных олеатом натрия в одну стадию.

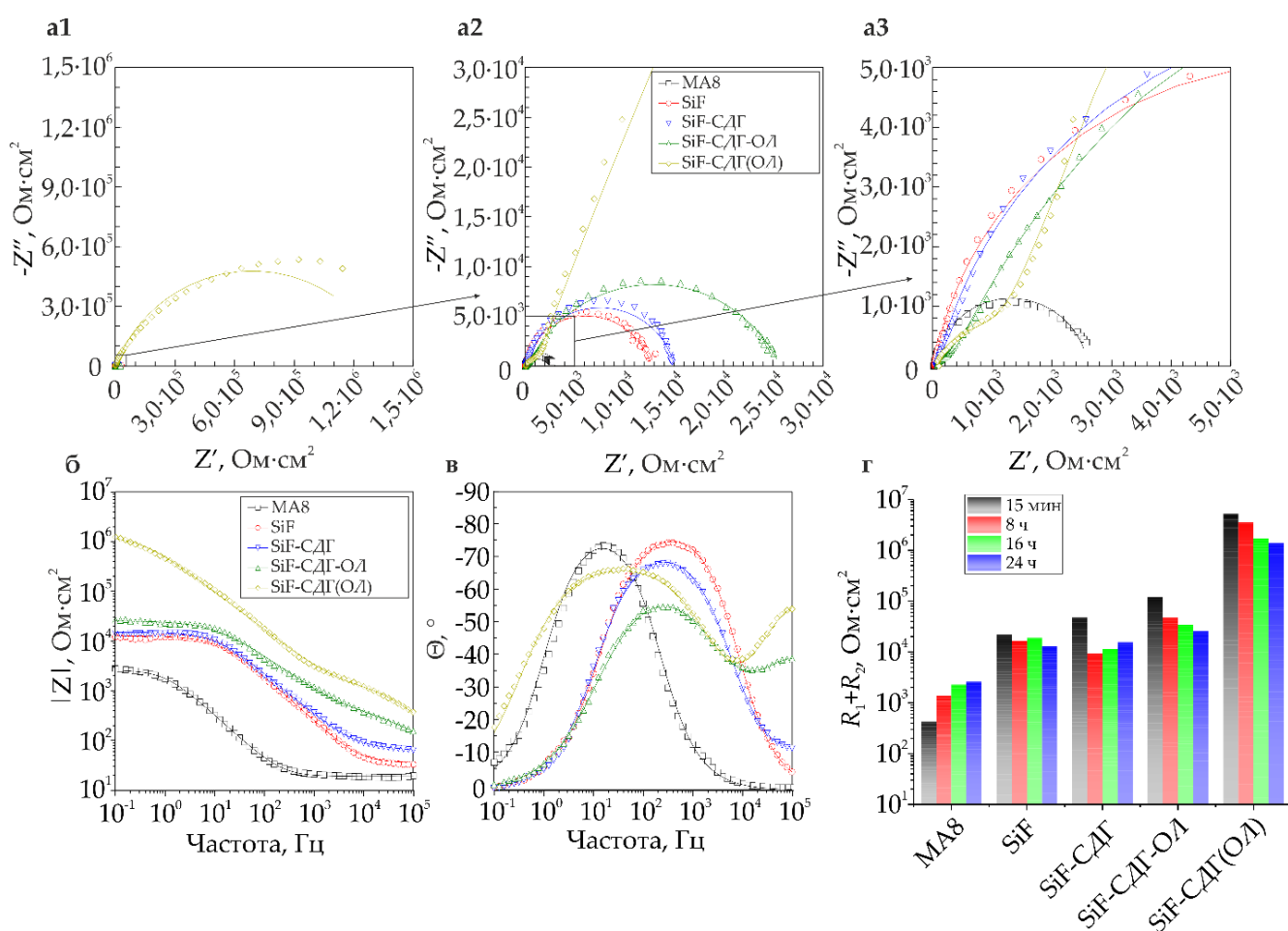


Рисунок 4.25 – Диаграммы Найквиста (а1–а3) и Боде (б, в) для исследуемых образцов после 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl. Изменение поляризационного сопротивления ($R_1 + R_2$) после 15 мин, 8, 12 и 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl магниевого сплава МА8 с различными покрытиями (г)

Таблица 4.7 – Изменения параметров элементов ЭЭС для образцов после 15 мин и 24 ч выдержки в 0,9% растворе NaCl

Образец	CPE_1		R_1 , Ом·см ²	CPE_2		R_2 , Ом·см ²
	Q_1 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_1		Q_2 , См·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	
После 15 мин выдержки						
МА8	—	—	—	$2,67 \cdot 10^{-5}$	0,85	$4,28 \cdot 10^2$
SiF	$5,00 \cdot 10^{-7}$	0,73	$2,03 \cdot 10^3$	$6,66 \cdot 10^{-7}$	0,80	$2,01 \cdot 10^4$
SiF-СДГ	$2,49 \cdot 10^{-7}$	0,75	$2,75 \cdot 10^2$	$4,65 \cdot 10^{-7}$	0,80	$4,79 \cdot 10^4$
SiF-СДГ-ОЛ	$2,21 \cdot 10^{-7}$	0,75	$2,08 \cdot 10^2$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	0,81	$1,21 \cdot 10^5$
SiF-СДГ(ОЛ)	$1,14 \cdot 10^{-7}$	0,76	$4,84 \cdot 10^3$	$8,69 \cdot 10^{-8}$	0,79	$5,23 \cdot 10^6$
После 24 ч выдержки						
МА8	—	—	—	$6,94 \cdot 10^{-5}$	0,92	$2,59 \cdot 10^3$
SiF	$1,14 \cdot 10^{-6}$	0,93	$5,82 \cdot 10^2$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	0,68	$1,23 \cdot 10^4$
SiF-СДГ	$3,22 \cdot 10^{-7}$	0,86	$4,33 \cdot 10^2$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	0,85	$1,50 \cdot 10^4$
SiF-СДГ-ОЛ	$2,60 \cdot 10^{-7}$	0,70	$4,58 \cdot 10^2$	$1,17 \cdot 10^{-6}$	0,74	$2,52 \cdot 10^4$
SiF-СДГ(ОЛ)	$3,60 \cdot 10^{-8}$	0,84	$1,41 \cdot 10^3$	$3,73 \cdot 10^{-7}$	0,77	$1,38 \cdot 10^6$

На Рисунке 4.25г представлены гистограммы, иллюстрирующие изменение значений поляризационного сопротивления (R_1+R_2) для всех типов исследованных покрытий.

Для исходного образца сплава магния наблюдалось увеличение этих значений в продолжение выдержки. Это объясняется образованием слоя продуктов коррозии. Керамикоподобный ПЭО-слой существенно улучшил защитные свойства материала, увеличив R_1+R_2 на порядок по сравнению с необработанным образцом. Добавление слоя СДГ незначительно повысило поляризационное сопротивление. Сравнивались два типа покрытий: с включением олеата натрия в структуру СДГ в процессе синтеза и с обработкой олеатом натрия после синтеза СДГ. Установлено, что включение олеата натрия в структуру СДГ повышает коррозионную стойкость покрытия, при этом поляризационное сопротивление покрытия, полученного с включением в процессе синтеза, на порядок превышает таковое для покрытия, обработанного после синтеза.

Потенциодинамические поляризационные испытания показывают (Рисунок 4.26 и Таблица 4.8), что потенциал коррозии для образца SiF-СДГ(ОЛ) ($E_C = -1,24$ В) смещен в сторону анодной области по сравнению с исходным образцом ($E_C = -1,51$ В) и образцом

SiF ($E_c = -1,41$ В). Значения плотности тока коррозии уменьшаются в следующем порядке: SiF-СДГ(ОЛ)→SiF-СДГ-ОЛ→SiF-СДГ→SiF→МА8.

Эти результаты подтверждают высокие защитные свойства сформированных покрытий, особенно на начальных этапах воздействия коррозионной среды.

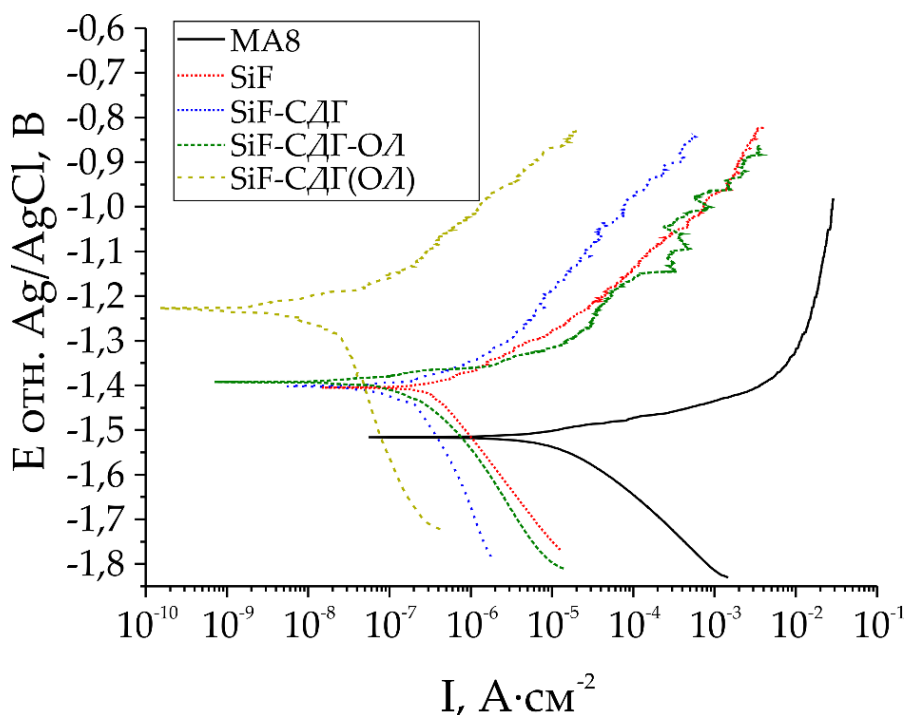


Рисунок 4.26 – Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные после 15 мин выдержки образцов в 0,9% растворе NaCl

Таблица 4.8 – Расчетные параметры ПДП-кривых для исследуемых образцов после 15 мин выдержки в 0,9% растворе NaCl

Образец	β_a , мВ	β_c , мВ	E_c , В отн. Ag/AgCl	I_c , мкА·см ⁻²
МА8	43,3	169,9	-1,51	16,67
SiF	97,2	251,6	-1,41	0,41
SiF-СДГ	135,3	543,7	-1,42	0,35
SiF-СДГ-ОЛ	44,9	267,6	-1,39	0,26
SiF-СДГ(ОЛ)	125,3	516,1	-1,24	0,02

4.2.3 Оценка скорости коррозии

Для оценки скорости коррозии все образцы были выдержаны в 0,9% растворе NaCl в течение 14 сут (Рисунок 4.27). В последние дни эксперимента для всех образцов наблюдалась тенденция к снижению выделения водорода, что указывает на образование

продуктов коррозии, которые подавляют процесс деградации. Скорости выделения водорода для образцов SiF-СДГ и SiF-СДГ-ОЛ были сопоставимы после 7-суточной выдержки. Однако после 14 сут этот параметр для данных образцов различался, составляя 0,277 и 0,247 мл·см⁻² соответственно. Объем выделенного водорода, нормированный на площадь образца, за 14 сут выдержки образцов в коррозионной среде уменьшается в следующем порядке: SiF-СДГ(ОЛ)→SiF-СДГ-ОЛ→SiF-СДГ→SiF.

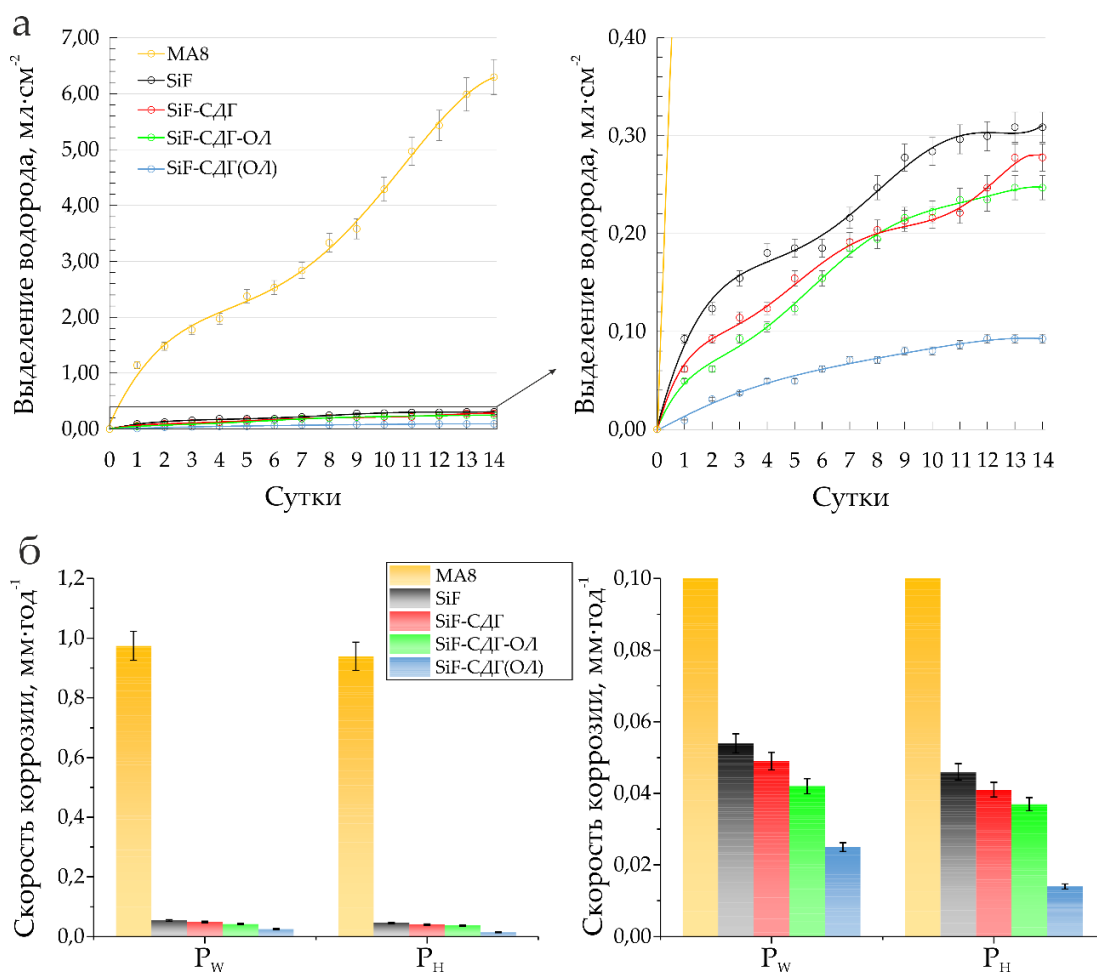


Рисунок 4.27 – Изменение объема водорода, нормированного на площадь образца, выделяемого в течение 14 сут выдержки образцов в 0,9% NaCl (а). Скорость коррозии, оцененная гравиметрическим (P_W) и волюмометрическим (P_H) методами после 14 дней воздействия (б)

Скорость коррозии образца магниевого сплава МА8 без покрытия составила $P_W = 0,974$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,939$ мм·год⁻¹. Среди исследованных образцов с покрытием самая низкая скорость коррозии зафиксирована для образца SiF-СДГ(ОЛ): $P_W = 0,025$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,014$ мм·год⁻¹, самая высокая – для образца SiF: $P_W = 0,054$ мм·год⁻¹ и $P_H = 0,046$ мм·год⁻¹. Скорость коррозии для других образцов была следующей: SiF-СДГ: $P_W = 0,049$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,041$ мм·год⁻¹; SiF-СДГ-ОЛ: $P_W = 0,042$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,037$ мм·год⁻¹.

4.2.4 Исследование свойств самозалечивания

Методами SVET и SIET получена информация о локальной электрохимической активности образцов с защитными покрытиями, на которых сформированы дефекты, в процессе 24 ч выдержки в 0,05 М NaCl.

На Рисунке 4.28 представлены оптические изображения и карты SVET, отражающие распределение локальной плотности тока. Результаты свидетельствуют о высокой электрохимической активности в дефектных зонах образцов SiF и SiF-СДГ, проявляющейся в образовании четко выраженных анодных и катодных участков.

Карты распределения локального pH (Рисунок 4.29) подтверждают активное распространение коррозии в образцах без ингибитора (SiF и SiF-СДГ). В течение всего периода выдержки в 0,05 М растворе NaCl вблизи дефектных зон фиксируются высокие значения водородного показателя, достигающие 9,8 (SiF) и 9,6 (SiF-СДГ). Высокие значения pH среды свидетельствует об интенсивном протекании катодной полуреакции (уравнения 3.3 и 3.4) на исследуемой поверхности. Введение олеата в покрытие значительно снижает коррозионную деградацию после 24 ч выдержки в 0,05 М NaCl. Локальный pH раствора смещается в сторону нейтральных значений (8,0–8,8), что указывает на эффективное подавление коррозионного процесса. В течение 24 ч выдержки происходит снижение электрохимической активности олеатсодержащих образцов, что является следствием формирования стабильных защитных слоев в области дефектов.

Наиболее эффективные результаты в подавлении коррозии были установлены при анализе свойств гибридного покрытия, синтезированного в одну стадию с использованием олеата натрия. Для этого образца спустя 24 ч выдержки на SVET-картах наблюдается существенное уменьшение размера и активности анодных и катодных зон и одновременно происходит снижение локального pH в сторону нейтральных значений (см. SIET-карты), что свидетельствует о существенном снижении интенсивности локальной коррозии в области поврежденного участка поверхности.

Гистограммы, отражающие распределение локальной плотности тока (Рисунок 4.30), отчетливо демонстрируют снижение величины данного параметра для образцов SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ). Анализ интегральной кривой, полученной после 24 ч выдержки образцов, показывает, что диапазон значений локальной плотности тока сужается (большая часть измеренных значений плотности тока лежит в области около 0 мкА·см⁻²). Это указывает на уменьшение количества высоких значений локальной

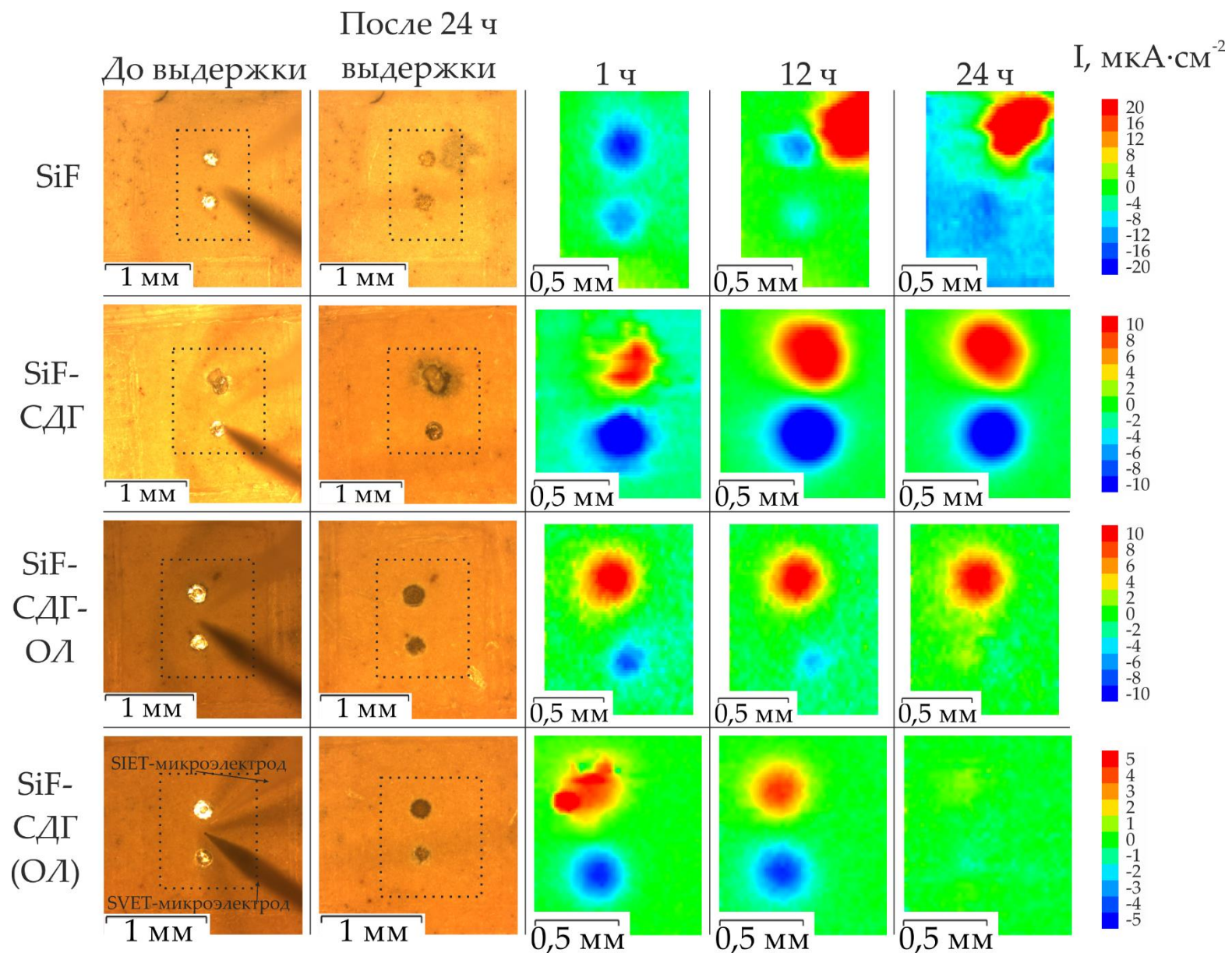


Рисунок 4.28 – Оптические изображения и SVET-карты распределения локальной плотности тока для образцов с различными покрытиями после 1, 12 и 24 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl

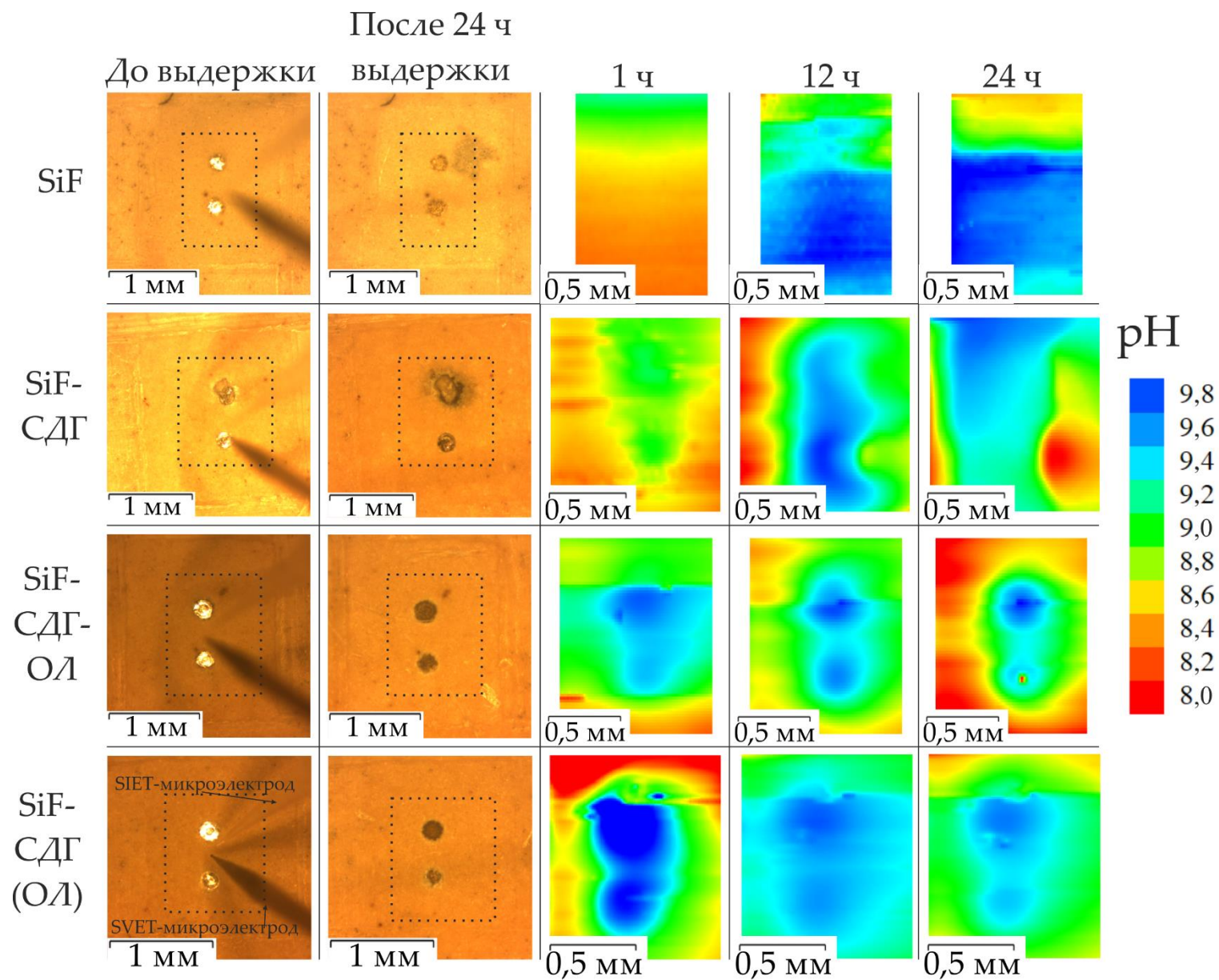


Рисунок 4.29 – Оптические изображения и SIET-карты распределения локальной плотности тока для образцов с различными покрытиями после 1, 12 и 24 ч воздействия 0,05 М раствора NaCl

плотности тока, что подтверждает снижение электрохимической активности с течением времени, особенно для образцов SiF-СДГ-ОЛ и SiF-СДГ(ОЛ).

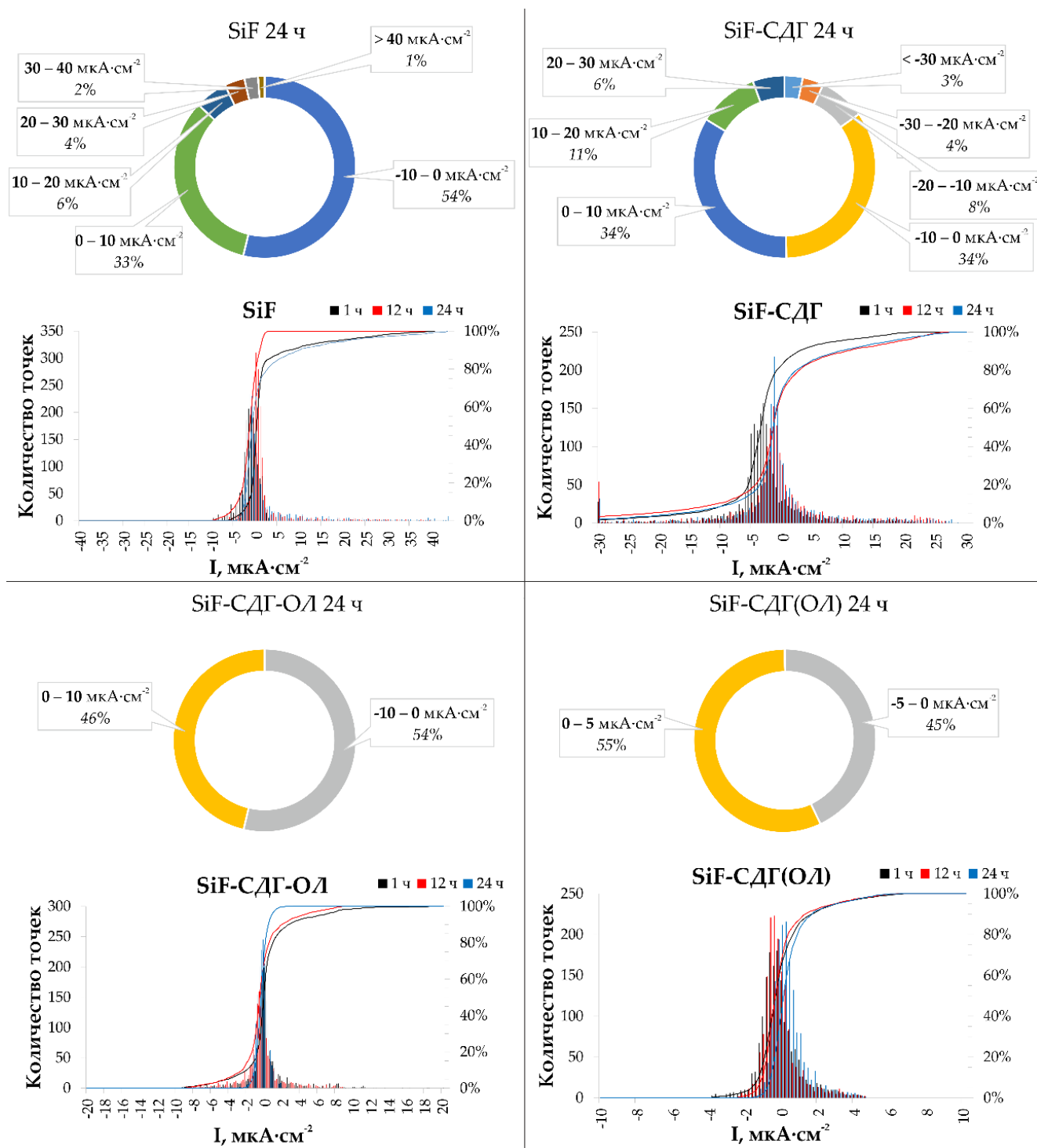


Рисунок 4.30 – Гистограммы, отражающие распределения локальной плотности тока для исследуемых образцов после 1, 12 и 24 ч выдержки в 0,05 M NaCl

Итак, в данном разделе представлены результаты изучения процесса высвобождения ингибитора из гибридных покрытий, содержащих олеат натрия, в течение 24 ч выдержки образцов в 0,05 M NaCl. Концентрация высвобождаемого ингибитора

определялась с помощью калибровочной кривой, представленной на Рисунке 4.31а. Первое измерение оптической плотности, определяющее начало высвобождения олеата из покрытия, проводилось через 5 мин выдержки образцов (Рисунок 4.31б).

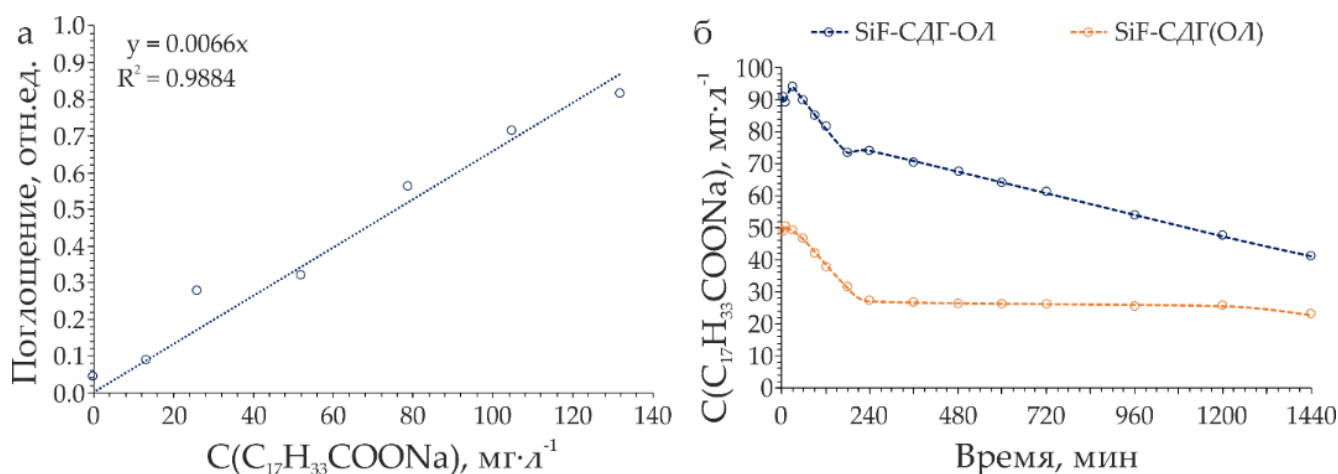


Рисунок 4.31 – Калибровочная кривая, построенная для растворов олеата натрия (а). Кинетика высвобождения олеата натрия из образцов SiF-CДГ-ОЛ и SiF-CДГ(ОЛ) (б)

Кинетика высвобождения олеата натрия имеет двухстадийный характер. Ионы олеата натрия высвобождались в течение первых 30 мин выдержки, достигая максимальной концентрации для обоих образцов, содержащих ингибитор. Это связано с обменом олеат-ионов, расположенных в межслоевом пространстве и на внешней поверхности СДГ, на хлорид-ионы. Достижение максимума концентрации для обоих ингибиторсодержащих образцов указывает на то, что основная часть доступного олеата натрия высвобождается уже на ранней стадии и может быстро включиться в защиту поверхности.

После этого концентрация олеата натрия в растворе снижалась, что указывает на его участие в ингибировании коррозии образца. Олеат-ионы адсорбируются на поверхности магниевового сплава, связывают ионы Mg^{2+} и участвуют в формировании защитного слоя, блокируя активные центры коррозии. Таким образом, график «рост–максимум–падение» подтверждает, что СДГ работают как контейнеры, а высвободившийся ингибитор не остается в растворе, а активно участвует в реализации антикоррозионной защиты.

Сравнение образцов показывает, что способ введения олеата влияет на его доступность. Большее количество олеата натрия высвобождалось из образца SiF-CДГ-ОЛ, для которого ингибитор был включен после синтеза СДГ. Это связано с тем, что при

двухстадийном способе получения покрытия олеат-ионы занимают более доступные позиции и слабее удерживаются в структуре СДГ, поэтому легче обмениваются на хлорид-ионы. Напротив, при введении ингибитора в процессе синтеза часть олеата может быть более прочно связана или экранирована, что замедляет его выход. Следовательно, выбор способа иммобилизации позволяет управлять кинетикой высвобождения. После 24 ч воздействия агрессивной среды концентрация олеата в растворе составляла 41 мг/л для SiF-СДГ-ОЛ и 23 мг/л для SiF-СДГ(ОЛ).

4.2.5 Механизм активной антикоррозионной защиты

На основе полученных результатов предложен механизм действия самовосстанавливающегося ПЭО-покрытия с олеатом натрия (Рисунок 4.32).



При возникновении дефекта (Рисунок 4.32а) поверхность магниевого сплава контактирует с агрессивной средой (Рисунок 4.32б), что инициирует процесс коррозии и высвобождение ионов магния (реакции 3.3–3.7). Впоследствии олеат натрия диффундирует из гибридного покрытия и реагирует с высвободившимися ионами Mg^{2+} , залечивая дефект путем образования олеата магния (Рисунок 4.32в) по реакции 4.5 [82,163].

Таким образом, на основе силикатно-фторидного ПЭО-покрытия (SiF) сформированы СДГ-содержащие слои, модифицированные олеатом натрия двумя способами. Одностадийный метод приводит к получению более гладкой однородной поверхности, запечатыванию пор, меньшему размеру кристаллитов СДГ (1–2 мкм против 4–5 мкм для двухстадийного метода) и значительно более высокому содержанию углерода в составе покрытия (44,8 ат.%), что указывает на эффективное включение олеата натрия в структуру защитного слоя. Методами РФА, РФЭС и КР подтверждено наличие гидроталькита и олеата в составе покрытия.

Электрохимические испытания показали, что SiF-СДГ(ОЛ) обладает наилучшими защитными свойствами: модуль импеданса достигает $1,1 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, поляризационное сопротивление на порядок выше, чем у образцов без олеата натрия, плотность тока коррозии снижается до $0,02 \text{ мкА/см}^2$, а скорость коррозии минимальна ($P_w = 0,025 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, $P_H = 0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$). Локальные электрохимические сканирующие методы (SVET/SIET) подтвердили способность покрытия к самовосстановлению: при

повреждении олеат натрия высвобождается, реагирует с ионами Mg^{2+} с образованием олеата магния, тем самым залечивая область дефекта. Анализ кинетики выхода олеата натрия из состава защитного слоя показал, что из покрытия, полученного в две стадии, высвобождается больше ингибитора, однако для покрытия, полученного в одну стадию, характерно более равномерное выделение данного вещества.

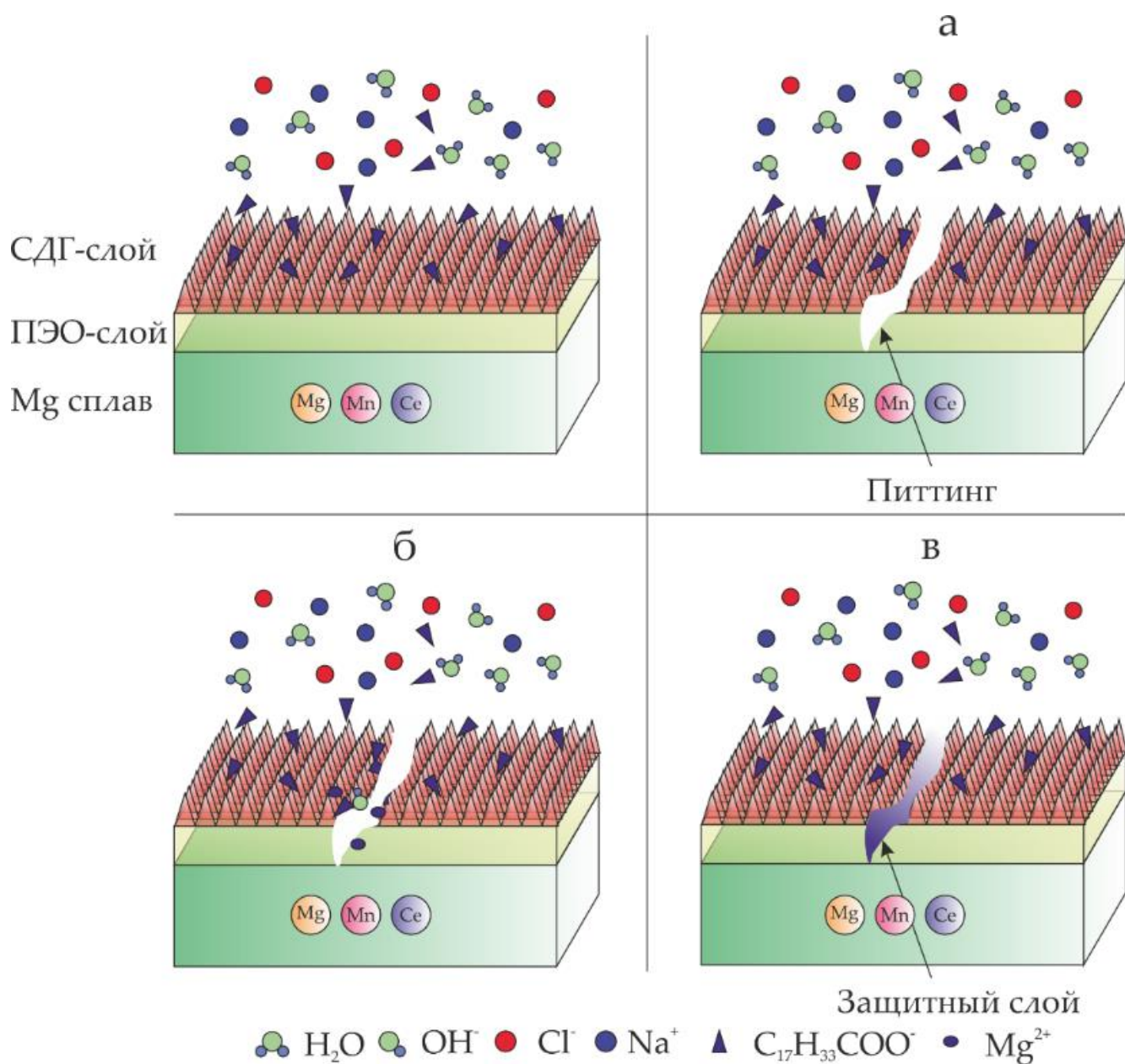


Рисунок 4.32 – Механизм ингибирования коррозии магниевого сплава с СДГ-содержащим защитным покрытием, импрегнированным олеатом натрия, при выдержке в 0,9% растворе NaCl: а – деградация покрытия с образованием питтинга; б – процесс коррозии сплава; в – образование защитного слоя в зоне дефекта (стадия залечивания дефектов)

Суммируем изложенное в данной главе. Исследованы гибридные ПЭО-покрытия на сплаве МА8, модифицированные слоистыми двойными гидроксидами с двумя типами

ингибиторов коррозии – бензотриазолом и олеатом натрия. В обоих случаях показано, что формирование СДГ на поверхности ПЭО-слоя значительно повышает коррозионную стойкость, а введение органических ингибиторов обеспечивает активную антикоррозионную защиту с эффектом самозалечивания при микрповреждениях. Одностадийный синтез (интеркаляция ингибитора непосредственно при образовании СДГ) оказался более эффективным, чем двухстадийная обработка. Он обеспечивает лучшее запечатывание пор, более высокое содержание ингибитора в покрытии и высокую стабильность защитных антикоррозионных свойств. Наилучшие результаты достигнуты для системы SiF-СДГ(ОЛ), т.е. с олеатом натрия, которая продемонстрировала максимальное значение модуля импеданса на низкой частоте (более 10^6 Ом·см²), минимальную скорость коррозии (менее 0,03 мм·год⁻¹) и выраженную способность к пассивации дефектов за счет образования олеата магния.

Разработанные гибридные покрытия открывают перспективы для создания эффективных биосовместимых защитных слоев, управляющих скоростью деградации магниевых имплантатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca гибридных покрытий нового поколения с высокими защитными характеристиками; с использованием комплекса взаимодополняющих современных физико-химических методов анализа изучены особенности их морфологической структуры, определен уровень антикоррозионных защитных характеристик, установлены механизмы деградации и самозалечивания поверхностных слоев.

2. Установлены ранее неизвестные закономерности влияния карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на подавление коррозионного разрушения магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в физиологическом растворе (0,9% раствор NaCl). Эффективность ингибиторов коррозии возрастает в ряду: глюконат натрия → гликолят натрия → фумарат натрия. Показано, что фумарат натрия обладает максимальной ингибирующей эффективностью (до 81 % при концентрации 0,1 М), обеспечивая снижение скорости коррозии в 5–8 раз (в зависимости от метода определения) по сравнению с раствором без ингибитора. Скорость коррозии для сплава МА8 в растворе с 0,1 М фумаратом натрия составила $P_W = 0,07 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,04 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ против $P_W = 0,34 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,29 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ в растворе без ингибитора; для сплава Mg–0,8Ca – $P_W = 0,11 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,07 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ против 0,19 и 0,17 $\text{мм} \cdot \text{год}^{-1}$ соответственно.

3. С использованием методов РФЭС, КР-спектроскопии и локального электрохимического анализа (SVET/SIET) предложен механизм ингибирующего действия карбоксилатов. Установлено, что фумарат и гликолят натрия взаимодействуют с поверхностным слоем сплава через карбоксильные группы, способствуя формированию малорастворимых комплексных соединений, а также более плотного и кристаллического слоя продуктов коррозии ($\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgCO}_3$). Для фумарата натрия, кроме того, реализуется механизм образования металлоорганического каркаса за счет сшивки молекул фумаровой кислоты ионами Mg^{2+} , что обеспечивает его более высокую эффективность. Показано, что низкая эффективность глюконата натрия обусловлена внутримолекулярной этерификацией глюконовой кислоты с образованием глюконо- δ -лактона, что приводит к локальному подкислению среды и усилению коррозии на начальных этапах.

4. Разработан способ формирования на поверхности магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca гибридного покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, поры которого импрегнированы карбоксилатами и запечатаны поликапролактоном, изучены свойства сформированных защитных слоев. Установлена избирательная совместимость карбоксилатов с матрицей ПЭО-слоя. Показано, что фумарат натрия в составе гибридного покрытия обеспечивает наилучшие защитные свойства: после 24 ч выдержки в хлоридсодержащей среде поляризационное сопротивление для данного образца достигает $22 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, плотность тока коррозии – $0,21 \text{ мкА/см}^2$, скорость коррозии $P_W = 0,21 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,12 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, тогда как для покрытия с поликапролактоном без ингибитора эти параметры равны $R_1 + R_2 = 10 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 0,42 \text{ мкА/см}^2$, $P_W = 0,29 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$ и $P_H = 0,18 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$.

5. Впервые проведен синтез слоистых двойных гидроксидов на силикатно-фторидных ПЭО-слоях, сформированных на сплаве МА8. Разработан способ получения слоистых двойных гидроксидов в качестве наноконтейнеров для ингибиторов коррозии путем импрегнации ингибитора в покрытие с помощью одностадийного (СДГ синтезированы в растворе, содержащем бензотриазол / олеат натрия) или двухстадийного подхода (после образования СДГ образец был выдержан в растворе, содержащем бензотриазол / олеат натрия). Методами РФА, GIXRD, РФЭС и μXRD подтверждено формирование фазы гидроталькита ($\text{Mg}_{0,667}\text{Al}_{0,333}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,167}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) на поверхности ПЭО-покрытия.

6. Установлено влияние способа введения ингибитора коррозии в СДГ на морфологическую структуру и защитные свойства гибридных покрытий. Экспериментально доказано, что синтез СДГ в присутствии бензотриазола или олеата натрия придает материалу более высокие защитные свойства по сравнению с двухстадийным подходом. Для бензотриазолсодержащего покрытия зафиксированы высокие антикоррозионные параметры: $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 0,85 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, $I_C = 14 \text{ нА/см}^2$. Скорость коррозии для данного образца $P_H = 0,21 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$, что на 30 % ниже, чем для сплава с базовым ПЭО-покрытием. Для олеатсодержащего покрытия установлено, что введение ингибитора в процессе синтеза СДГ приводит к уменьшению размера кристаллитов СДГ (с 4–5 мкм до 1–2 мкм) и их герметизации, обеспечивая более высокие защитные характеристики ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,1 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$, $P_H = 0,014 \text{ мм} \cdot \text{год}^{-1}$) по сравнению с покрытием,

сформированным при использовании двухстадийной обработки ($|Z|_{f=0,1\Gamma\text{ц}} = 24 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$, $P_H = 0,037 \text{ мм}\cdot\text{год}^{-1}$).

7. Впервые (с использованием методов SVET/SIET) подтверждена способность разработанных СДГ-содержащих покрытий, импрегнированных бензотриазолом или олеатом натрия, к самозалечиванию. Установлен механизм активной антикоррозионной защиты при локальных повреждениях гибридных покрытий на магниевых сплавах, основанный на высвобождении ингибитора в области искусственно созданного дефекта, его диффузии к поврежденному участку и образовании защитных малорастворимых комплексов: для бензотриазола – $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2$, для олеата натрия – $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$. Это приводит к снижению локальной электрохимической активности зоны дефекта, что подтверждается уменьшением диапазона локальных значений плотности тока и pH в течение 24 ч выдержки образца в хлоридсодержащей среде.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение или условное обозначение	Значение
β_a	угол наклона анодной составляющей тафелевской кривой
β_c	угол наклона катодной составляющей тафелевской кривой
$\Delta j_{\text{лок}}$	диапазон локальных значений плотности тока
ΔpH	диапазон локальных значений pH
θ	фазовый угол
μXRD	микрорентгеновская дифракция
$ Z $	модуль импеданса
$ Z _{f=0,1\text{Гц}}$	модуль импеданса, измеренный на частоте 0,1 Гц
CPE	элемент постоянного сдвига фазы
E_c	потенциал коррозии
GIXRD	grazing incidence X-ray diffractometry, рентгеновская дифракция в геометрии скользящего угла
I_c	плотность тока коррозии
n	экспоненциальный коэффициент CPE
P_H	скорость коррозии, измеренная волюмометрическим методом
P_W	скорость коррозии, измеренная гравиметрическим методом
Q	предэкспоненциальный коэффициент CPE
R	сопротивление
SIET	scanning ion-selective electrode technique, метод сканирующего ионоселективного электрода
SVET	scanning vibrating electrode technique, метод сканирующего вибрирующего зонда
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния
П-СДГ	порошок слоистых двойных гидроксидов
П-СДГ(БТА)	порошок слоистых двойных гидроксидов, синтезированный в растворе с бензотриазолом
П-СДГ-БТА	порошок слоистых двойных гидроксидов, обработанный бензотриазолом
ПЭО	плазменное электролитическое оксидирование
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СДГ	слоистые двойные гидроксиды
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия

Сокращение или условное обозначение	Значение
ЭДС	энергодисперсионная спектроскопия
ЭДТА	этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭИ	эффективность ингибитора
ЭИС	электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЭС	эквивалентная электрическая схема

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Обозначение	Вид покрытия на образце
CaP / CaP ²	кальций-фосфатное покрытие, полученное путем плазменного электролитического оксидирования: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ГЛИ / CaP-ГЛИ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное гликолятом натрия: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ГЛИ-ПКЛ / CaP-ГЛИ-ПКЛ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное гликолятом натрия, с нанесенным затем слоем поликапролактона: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ГЛЮ / CaP-ГЛЮ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное глюконатом натрия: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ГЛЮ-ПКЛ / CaP-ГЛЮ-ПКЛ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное глюконатом натрия, с нанесенным затем слоем поликапролактона: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ПКЛ / CaP-ПКЛ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие с нанесенным на него слоем поликапролактона: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ФУМ / CaP-ФУМ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное фумаратом натрия: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca
CaP-ФУМ-ПКЛ / CaP-ФУМ-ПКЛ ²	кальций-фосфатное ПЭО-покрытие, обработанное фумаратом натрия, с нанесенным затем слоем поликапролактона: сплав МА8 / сплав Mg–0,8Ca

SiF	силикатно-фторидное покрытие, полученное путем плазменного электролитического оксидирования (сплав МА8)
SiF-СДГ	силикатно-фторидное ПЭО-покрытие с сформированными на нем слоистыми двойными гидроксидами
SiF-СДГ(БТА)	силикатно-фторидное ПЭО-покрытие, содержащее слоистые двойные гидроксида, синтезированные в растворе с бензотриазолом
SiF-СДГ(ОЛ)	силикатно-фторидное ПЭО-покрытие, содержащее слоистые двойные гидроксида, синтезированные в растворе с олеатом натрия
SiF-СДГ-БТА	силикатно-фторидное ПЭО-покрытие, содержащее слоистые двойные гидроксида и обработанное бензотриазолом
SiF-СДГ-ОЛ	силикатно-фторидное ПЭО-покрытие, содержащее слоистые двойные гидроксида и обработанное олеатом натрия

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Babu P., Solomon D.G. Mechanical and tribological properties of magnesium composites – A review // *Mater. Today Proc.* 2023. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.07.065.
2. Ravindran S., Lovinger Z., Gandhi V., Mello M., Ravichandran G. Strength of magnesium at high pressures and strain rates // *Extrem. Mech. Lett.* 2020. Vol. 41. P. 101044. DOI: 10.1016/j.eml.2020.101044.
3. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review // *Magnes. Res.* 2014. Vol. 27, No. 4. P. 142–154. DOI: 10.1684/mrh.2015.0375.
4. Yang Y., Xiong X., Chen J., Peng X., Chen D., Pan F. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022 // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, No. 8. P. 2611–2654. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.011.
5. Rider P., Kačarević Ž.P., Elad A., Tadic D., Rothamel D., Sauer G., Bornert F., Windisch P., Hangyási D.B., Molnar B., Bortel E., Hesse B., Witte F. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery // *Bioact. Mater.* 2022. Vol. 14. P. 152–168. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2021.11.018.
6. Gazit T., Robinson D., Khawalde K., Eisa M., Qassem K., Heller E., Yassin M. Foot surgery using resorbable magnesium screws // *J. Foot Ankle Surg.* 2023. Vol. 63, No. 1. P. 79–84. DOI: 10.1053/j.jfas.2023.09.002.
7. Tang C.-F., Ding H., Jiao R.-Q., Wu X.-X., Kong L.-D. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19 // *Eur. J. Pharmacol.* 2020. Vol. 886. P. 173546. DOI: 10.1016/j.ejphar.2020.173546.
8. Niranjana C.A., Raghavendra T., Rao M.P., Siddaraju C., Gupta M., Jain V.K.S., Aishwarya R. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, No. 8. P. 2688–2718. DOI: 10.1016/j.jma.2023.08.002.
9. Fairley J.L., Zhang L., Glassford N.J., Bellomo R. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention // *J. Crit. Care.* 2017. Vol. 42. P. 69–77. DOI: 10.1016/j.jcrc.2017.05.038.
10. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media // *J. Mater. Res.*

- Technol. 2022. Vol. 20. P. 2060–2093. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.08.021.
11. He D., Gong H., Zhang Z., Zheng Y., Zhang H., Li Y. In-vitro corrosion behaviors of extruded Mg–Ga alloys in alpha minimum essential medium // Corros. Sci. 2022. Vol. 208. P. 110621. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110621.
 12. Wang C., Xu W., Höche D., Zheludkevich M.L., Lamaka S.V. Exploring the contribution of oxygen reduction reaction to Mg corrosion by modeling assisted local analysis // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 100–109. DOI: 10.1016/j.jma.2022.09.031.
 13. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Features of the magnesium alloys corrosion in the chloride-containing media // Solid State Phenom. 2014. Vol. 213. P. 143–148. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.213.143.
 14. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L.L., Filonina V.S.S., Egorkin V.S.S., Ustinov A.Y.Y., Sergienko V.I.I., Gnedenkov S.V. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // J. Magnes. Alloy. 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1326–1350. DOI: 10.1016/j.jma.2021.11.027.
 15. Noviana D., Paramitha D., Ulum M.F., Hermawan H. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // J. Orthop. Transl. 2016. Vol. 5. P. 9–15. DOI: 10.1016/j.jot.2015.08.003.
 16. de Baaij J.H.F., Hoenderop J.G.J., Bindels R.J.M. Magnesium in man: implications for health and disease // Physiol. Rev. 2015. Vol. 95, No. 1. P. 1–46. DOI: 10.1152/physrev.00012.2014.
 17. Meischel M., Hörmann D., Draxler J., Tschegg E.K., Eichler J., Prohaska T., Stanzl-Tschegg S.E. Bone-implant degradation and mechanical response of bone surrounding Mg-alloy implants // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2017. Vol. 71. P. 307–313. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2017.03.025.
 18. Liu M., Zhang Q., Tang X., Liu C., Mei D., Wang L., Zhu S., Zheludkevich M.L., Lamaka S., Guan S. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test // Corros. Sci. 2024. Vol. 229. P. 111851. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.111851.
 19. Wang X., Wang C., Chu C., Xue F., Li J., Bai J. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications // Bioact. Mater. 2024. Vol. 39. P. 74–105. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2024.05.024.

20. Shekargoftar M., Ravanbakhsh S., de Oliveira V.S., Buhagiar J., Brodusch N., Bessette S., Paternoster C., Witte F., Sarkissian A., Gauvin R., Mantovani D. Effects of plasma surface modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for biomedical applications // *Materialia*. 2024. P. 102285. DOI: 10.1016/j.mtla.2024.102285.
21. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов // *Вестник ДВО РАН*. 2019. № 6. P. 58–69.
22. Хлусов И.А., Митриченко Д.В., Просолов А.Б., Николаева О., Слепченко Г.Б., Шаркеев Ю.П. Краткий обзор биомедицинских свойств и применения магниевых сплавов для биоинженерии костной ткани // *Бюллетень сибирской медицины*. 2019. Vol. 18, № 2. P. 274–286. DOI: 10.20538/1682-0363-2019-2-274–286.
23. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Electrochemical behaviour of the MA8 Mg alloy in minimum essential medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 168. P. 108552. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108552.
24. Bahmani A., Lotfpour M., Taghizadeh M., Kim W.-J. Corrosion behavior of severely plastically deformed Mg and Mg alloys // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, No. 10. P. 2607–2648. DOI: 10.1016/j.jma.2022.09.007.
25. Yu X., Zhang M., Chen H. Superhydrophobic anticorrosion coating with active protection effect: Graphene oxide-loaded inorganic/organic corrosion inhibitor for magnesium alloys // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 480. P. 130586. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130586.
26. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors // *RSC Adv.* 2024. Vol. 14, No. 43. P. 31877–31920. DOI: 10.1039/D4RA05662K.
27. Huang D., Hu J., Song G.-L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, No. 27. P. 10166–10178. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.09.002.
28. Yang X., Lu X., Zhou Y., Xie Y., Yang J., Wang F. Formation of protective conversion coating on Mg surface by inorganic inhibitor // *Corros. Sci.* 2023. Vol. 215. P. 111044.

- DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111044.
29. Jiang H., Tian D., Dong M., Lv M., Yang X., Lu S. Effects of interlayer-modified layered double hydroxides with organic corrosion inhibiting ions on the properties of cement-based materials and reinforcement corrosion in chloride environment // *Cem. Concr. Compos.* 2024. Vol. 154. P. 105793. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2024.105793.
 30. Molina E.F.H., Vázquez A.E., Gómez F.J.R., Figueroa I.A., Silva G.E.N., Ángeles-Beltrán D. Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15, No. 10. P. 10028–10039. DOI: 10.20964/2020.10.22.
 31. Cornet A.J., Homborg A.M., Anusuyadevi P.R., 't Hoen-Velterop L., Mol J.M.C. Unravelling corrosion degradation of aged aircraft components protected by chromate-based coatings // *Eng. Fail. Anal.* 2024. Vol. 159. P. 108070. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2024.108070.
 32. Ma D., Zhao J., Zhang L., Huang J., Liu J., Ren T. Isatin Schiff bases: A green and sustainable Mg alloys corrosion inhibitor // *Mater. Chem. Phys.* 2023. Vol. 307. P. 128163. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128163.
 33. Lamaka S.V., Vaghefinazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corros. Sci.* 2017. Vol. 128. P. 224–240. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.07.011.
 34. Yang J., Jiang P., Qiu Y., Jao C.-Y., Blawert C., Lamaka S., Bouali A., Lu X., Zheludkevich M.L., Li W. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, No. 2. P. 555–568. DOI: 10.1016/j.jma.2021.05.021.
 35. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевого сплава МА8 // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук.* 2025. № 4. P. 54–66. DOI: 10.7868/S3034530825040059.
 36. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние фумарата и гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии магниевого сплава // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук.* 2026. Vol. 2. P. 19–29. DOI: 10.7868/S3034530826020028.
 37. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y.,

- Gnedenkov S.V. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *J. Magnes. Alloy*. 2024. Vol. 12, No. 7. P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
38. Wang L., Huang K., Yang Z., Buchheit R., Feng Z. Research on the corrosion protection of in-situ prepared Li–Al layered double hydroxides on AZ31 Mg alloy under standard atmospheric pressure and low temperature // *Appl. Clay Sci*. 2024. Vol. 261. P. 107585. DOI: 10.1016/j.clay.2024.107585.
 39. Pillado B., Mingo B., del Olmo R., Matykina E., Kooijman A.M., Gonzalez-Garcia Y., Arrabal R., Mohedano M. LDH conversion films for active protection of AZ31 Mg alloy // *J. Magnes. Alloy*. 2023. Vol. 11, No. 1. P. 201–216. DOI: 10.1016/j.jma.2022.09.014.
 40. Zhou Y., Zhang P., Yan F. Corrosion resistance of a nano-Mg modified silane conversion coating with cathodic protection on magnesium alloy AZ91D // *Mater. Lett*. 2021. Vol. 284. P. 128930. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128930.
 41. Pereira G.S., Prada Ramirez O.M., Avila P.R.T., Avila J.A., Pinto H.C., Miyazaki M.H., de Melo H.G., Bose Filho W.W. Cerium conversion coating and sol-gel coating for corrosion protection of the WE43 Mg alloy // *Corros. Sci*. 2022. Vol. 206. P. 110527. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110527.
 42. Maurya R., Siddiqui A.R., Balani K. An environment-friendly phosphate chemical conversion coating on novel Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys with remarkable corrosion protection // *Appl. Surf. Sci*. 2018. Vol. 443. P. 429–440. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.254.
 43. Moon S., Nam Y. Anodic oxidation of Mg–Sn alloys in alkaline solutions // *Corros. Sci*. 2012. Vol. 65. P. 494–501. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.08.050.
 44. Bahatibieke A., Qin H., Cui T., Liu Y., Wang Z. In vivo and in simulated body fluid degradation behavior and biocompatibility evaluation of anodic oxidation-silane-chitosan-coated Mg-4.0Zn-0.8Sr alloy for bone application // *Mater. Sci. Eng. C*. 2021. Vol. 120. P. 111771. DOI: 10.1016/j.msec.2020.111771.
 45. Radwan-Pragłowska J., Janus Ł., Szajna E., Galek T., Sierakowska A., Piątkowski M., Tupaj M., Radomski P., Michalec M., Bogdał D. Biodegradable Mg-based implants obtained via anodic oxidation applicable in dentistry: Preparation and characterization // *J. Mater. Res. Technol*. 2022. Vol. 20. P. 1736–1754. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.07.064.
 46. Thanana T.T., Fattah-alhosseini A., Alkaseem M., Kaseem M. Improving the surface

- properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. Vol. 170. P. 113163. DOI: 10.1016/j.inoche.2024.113163.
47. Peñuela-Cruz C.E., Diosdado De la Peña J.A., Márquez-Herrera A., Mis-Fernández R., Caballero-Briones F., González-Moreno F.I., Moreno-Palmerín J., Hernández-Rodríguez E. Synthesis of composite coatings based on Mg and Ti oxides by PEO for modulation of Mg corrosion resistance // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 33. P. 1801–1808. DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.09.188.
 48. Monfared M.M., Aghdam R.M., Pishbin F., Rahmani M. Enhancement of PEO-coated ZK60 Mg alloy: Curcumin-enriched mesoporous silica and PLA/bioglass for antibacterial properties, bioactivity and biocorrosion resistance // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 493. P. 131237. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131237.
 49. Chen Q., Lu X., Serdechnova M., Wu T., Wieland D.C.F., Kasneryk V., Shulha T., Liu H., Blawert C., Zheludkevich M.L., Wang F. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg-Al LDH films on PEO treated Mg alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2024. Vol. 13, No. 10. P. 4997–5014. DOI: 10.1016/j.jma.2024.05.015.
 50. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, No. 10. P. 3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
 51. Fattah-alhosseini A., Fardosi A., Karbasi M., Kaseem M. Advancements in enhancing corrosion protection of Mg alloys: A comprehensive review on the synergistic effects of combining inhibitors with PEO coating // *J. Magnes. Alloy.* 2024. . DOI: 10.1016/j.jma.2024.02.001.
 52. Wu J., Wu L., Wu M., Yao W., Chen Y., Yuan Y., Xie Z., Wu G., Pan F. Corrosion inhibitors for corrosion resistance and self-healing of PEO/MgAlLa layered double hydroxides coating on Mg-Gd-Y-Zn alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2024. P. 131524. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131524.
 53. Nikoomanzari E., Fattah-alhosseini A. Maximizing the potential applications of plasma electrolytic oxidation coatings produced on Mg-based alloys in anti-corrosion, antibacterial, and photocatalytic targeting through harnessing the LDH/PEO dual structure // *J. Magnes. Alloy.* 2024. Vol. 12, No. 7. P. 2674–2694. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.002.

54. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, No. 12. P. 4468–4484. DOI: 10.1016/j.jma.2022.12.002.
55. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // J. Magnes. Alloy. 2022. Vol. 10, No. 12. P. 3589–3611. DOI: 10.1016/j.jma.2022.05.002.
56. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. P. 35–46.
57. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy // Surf. Coatings Technol. 2013. Vol. 232. P. 240–246. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.020.
58. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // Corros. Sci. 2021. Vol. 182. P. 109254. DOI: 10.1016/J.CORSCI.2021.109254.
59. Vasilyeva M.S., Lukiyanichuk I.V., Sergeeva K.A., Sergeev A.A., Shchitovskaya E.V., Egorkin V.S., Kuryavii V.G., Ustinov A.Y., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Titania coatings decorated with ultra-thin gold films: Optical, electrochemical and photoelectrochemical properties // J. Alloys Compd. 2022. Vol. 913. P. 165320. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165320.
60. Aliofkhazraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. Vol. 5. P. 100121. DOI: 10.1016/j.apsadv.2021.100121.
61. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyaliy I.E. Wettability and

- electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1241–1248. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.074.
62. Podgorbunsky A.B., Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Bioresorbable composites based on magnesium and hydroxyapatite for use in bone tissue engineering: focus on controlling and minimizing corrosion activity // *Ceram. Int.* 2024. . DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.11.016.
 63. Momeni F., Rahimpour M.R., Khoeia S.M.M., Zamanian A., Massoudi A., Ghanbari A. Optimization of the PEO process for in-situ synthesis of SiO₂ and hydroxyapatite on Mg alloy and assessment of biodegradation and bioactivity // *Surf. Coatings Technol.* 2023. Vol. 468. P. 129774. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129774.
 64. Guo X., An M., Yang P., Li H., Su C. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 482, No. 1–2. P. 487–497. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2009.04.053.
 65. Ouyang Y., Li L.-X., Xie Z.-H., Tang L., Wang F., Zhong C.-J. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, No. 3. P. 836–849. DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.007.
 66. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Impressive strides in amelioration of corrosion and wear behaviors of Mg alloys using applied polymer coatings on PEO porous coatings: A review // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1171–1190. DOI: 10.1016/j.jma.2022.01.015.
 67. Asadi H., Suganthan B., Ghalei S., Handa H., Ramasamy R.P. A multifunctional polymeric coating incorporating lawsone with corrosion resistance and antibacterial activity for biomedical Mg alloys // *Prog. Org. Coatings.* 2021. Vol. 153. P. 106157. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106157.
 68. Li J., Li S., Chen C., Guo H., Lei B., Zhang P., Meng G., Feng Z. Dopamine self-polymerized sol-gel coating for corrosion protection of AZ31 Mg Alloy // *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2023. Vol. 666. P. 131283. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131283.
 69. Tesař K., Luňáčková J., Jex M., Žaloudková M., Vrbová R., Bartoš M., Klein P., Vištejnová L., Dušková J., Filová E., Sucharda Z., Steinerová M., Habr S., Balík K., Singh

- A. In vivo and in vitro study of resorbable magnesium wires for medical implants: Mg purity, surface quality, Zn alloying and polymer coating // *J. Magnes. Alloy*. 2024. Vol. 12, No. 6. P. 2472–2488. DOI: 10.1016/j.jma.2024.06.003.
70. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2024. № 6. P. 41–56. DOI: 10.31857/S0869769824060046.
 71. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Kaseem M. Corrosion behavior amelioration of Ti-based alloys by the hybrid plasma electrolytic oxidation (PEO)/polymer coatings: A review // *Hybrid Adv*. 2024. Vol. 5. P. 100151. DOI: 10.1016/j.hybadv.2024.100151.
 72. Shishir R., Nasiruddin U., Ponnillavan V., Rama Krishna L., Rameshbabu N. Development of corrosion-resistant and bioactive ceramic-polymer hybrid coating over Zn-1Mg biodegradable implant material // *Surf. Coatings Technol*. 2024. Vol. 487. P. 131031. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.131031.
 73. Shamsi M., Sedighi M., Bagheri A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2024. Vol. 34, No. 5. P. 1470–1486. DOI: 10.1016/S1003-6326(24)66484-8.
 74. Daavari M., Atapour M., Mohedano M., Sánchez H.M., Rodríguez-Hernández J., Matykina E., Arrabal R., Taherizadeh A. Quasi-in vivo corrosion behavior of AZ31B Mg alloy with hybrid MWCNTs-PEO/PCL based coatings // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, No. 11. P. 3217–3233. DOI: 10.1016/j.jma.2021.09.010.
 75. Liu K.-P., Cheng A.-Y., You J.-L., Chang Y.-H., Tseng C.C., Ger M.-D. Biocompatibility and corrosion resistance of drug coatings with different polymers for magnesium alloy cardiovascular stents // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2025. Vol. 245. P. 114202. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2024.114202.
 76. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Ustinov A.Y., Fattah-alhosseini A., Gnedenkov S.V. Efficient and smart hybrid coatings for active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnes. Alloy*. 2025. Vol. 13, No. 9. P. 4475–4499. DOI: 10.1016/j.jma.2025.07.017.
 77. Chen Q., Lu X., Serdechnova M., Wang C., Lamaka S., Blawert C., Zheludkevich M.L.,

- Wang F. Formation of self-healing PEO coatings on AM50 Mg by in-situ incorporation of zeolite micro-container // *Corros. Sci.* 2022. Vol. 209. P. 110785. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110785.
78. Li J., He N., Li J., Fu Q., Feng M., Jin W., Li W., Xiao Y., Yu Z., Chu P.K. A silicate-loaded MgAl LDH self-healing coating on biomedical Mg alloys for corrosion retardation and cytocompatibility enhancement // *Surf. Coatings Technol.* 2022. Vol. 439. P. 128442. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128442.
 79. Shulha T., Serdechnova M., Lamaka S. V., Lu X., Feiler C., Blawert C., Zheludkevich M.L. Corrosion inhibitors intercalated into layered double hydroxides prepared in situ on AZ91 magnesium alloys: structure and protection ability // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. Vol. 15, No. 4. P. 6098–6112. DOI: 10.1021/acsami.2c18675.
 80. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 753–769. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.06.016.
 81. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Gnedenkov S.V. Self-healing coatings containing layered double hydroxides impregnated with a corrosion inhibitor for anti-corrosion protection of magnesium alloys // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2024. Vol. 58, No. 6. P. 772–783. DOI: 10.1134/S0040579525601074. [Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Номеровский А.Д., Гнеденков С.В. Самовосстанавливающиеся покрытия, содержащие слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии, для антикоррозионной защиты магниевых сплавов // *Теоретические основы химической технологии.* 2024. Vol. 58, No. 6. P. 772–783. DOI: 10.31857/S0040357124060104.]
 82. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия под общ. ред. А.С. Гнеденкова. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2025. 358 с.
 83. Evans D.G., Slade R.C.T.T. Structural aspects of layered double hydroxides // *Structure and Bonding.* Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. Vol. 119. P. 1–87. DOI: 10.1007/430_005.
 84. Xu Z., Wu Y., Zhang Z., Wang Y., Hu J., Ma Y., Zhang Z., Huang H., Wei J., Yu Q., Shi

- C. A review on the research progress of LDHs as corrosion inhibitors for reinforced concrete // *J. Build. Eng.* 2023. Vol. 70. P. 106303. DOI: 10.1016/j.jobbe.2023.106303.
85. Kasneryk V., Serdechnova M., Blawert C., Zheludkevich M.L. LDH has been grown: What is next? Overview on methods of post-treatment of LDH conversion coatings // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 232. P. 106774. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106774.
 86. Pan S.-Q., Zhang F., Wen C., Zeng R.-C. Advances in Mg–Al-layered double hydroxide steam coatings on Mg alloys: A review // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, No. 5. P. 1505–1518. DOI: 10.1016/j.jma.2023.05.001.
 87. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия с наноконтейнерами из слоистых двойных гидроксидов, заполненных ингибитором коррозии // *Вестник ДВО РАН.* 2023. № 6. P. 76–91.
 88. Karim A.V., Hassani A., Eghbali P., Nidheesh P.V. Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2022. Vol. 26, No. 1. P. 100965. DOI: 10.1016/j.cossms.2021.100965.
 89. Wan L., Wang P. Recent progress on self-supported two-dimensional transition metal hydroxides nanosheets for electrochemical energy storage and conversion // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46, No. 12. P. 8356–8376. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.061.
 90. Williams G.R., Khan A.I., O'Hare D. Mechanistic and kinetic studies of guest ion intercalation into layered double hydroxides using time-resolved, in-situ X-ray powder diffraction. 2005. P. 161–192. DOI: 10.1007/430_002.
 91. Li J., Luo M., Chen Z., Zhuang E., Yu B., Chen Y., Nong Y. Anti-corrosion mechanism of MgAl-LDHs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions // *Constr. Build. Mater.* 2023. Vol. 363. P. 129882. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2022.129882.
 92. Wang D., Zhu Q., Su Y., Li J., Wang A., Xing Z. Preparation of MgAlFe-LDHs as a deicer corrosion inhibitor to reduce corrosion of chloride ions in deicing salts // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2019. Vol. 174. P. 164–174. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2019.01.123.
 93. Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K. Preparation of sodium oleate/layered double hydroxide composites with acid-resistant properties // *J. Colloid*

- Interface Sci. 2006. Vol. 298, No. 2. P. 624–628. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.01.033.
94. Nomerovskii A.D., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Preparation of a layered double hydroxide on the PEO-coated MA8 magnesium alloy: electrochemical and corrosion properties // St. Petersburg. State Polytech. Univ. Journal. Phys. Math. 2022. Vol. 15, No. 3.1. P. 197–203. DOI: 10.18721/JPM.153.133.
 95. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов, С.Л. Гнеденков С.В. Гибридные карбоксилатсодержащие покрытия на магниевых сплавах для имплантационной хирургии: заявка на изобретение No. 2026111791, Россия; заявл. 17.04.2026.
 96. Khan M.A., Safira A.R., Aadil M., Kaseem M. Development of anti-corrosive coating on AZ31 Mg alloy modified by MOF/LDH/PEO hybrids // J. Magnes. Alloy. 2024. Vol. 12, No. 2. P. 586–607. DOI: 10.1016/j.jma.2023.12.004.
 97. Tabish M., Zhao J., Wang J., Anjum M.J., Qiang Y., Yang Q., Mushtaq M.A., Yasin G. Improving the corrosion protection ability of epoxy coating using CaAl LDH intercalated with 2-mercaptobenzothiazole as a pigment on steel substrate // Prog. Org. Coatings. 2022. Vol. 165. P. 106765. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106765.
 98. Yang R., Mu W., He L., Meng J., Bi X., Luo W., Luo S., Lei X. CdS/NiCoAl-LDH heterojunction for superior photocatalytic hydrogen production and stability in water splitting // Chem. Eng. J. 2025. Vol. 503. P. 158495. DOI: 10.1016/j.cej.2024.158495.
 99. Salehi G., Bagherzadeh M., Hajilo M., Taherinia D., Sojdeh S., Safarkhani M., Huh Y.S. Photocatalytic performance of Ni-Al LDH @Ag₂XO₄ (X = Cr, Mo, and W) nanocomposites under visible light // Mater. Res. Bull. 2025. Vol. 182. P. 113171. DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.113171.
 100. Han J., Xia J., San H., Zhang H., Jiang Z., Wang H., Liu Y., Sun S., Serdechnova M., Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L., Chen H. In vitro performance of a LDH nano capsules in-situ incorporated PEO coating loaded with naproxen sodium on Mg alloy // Corros. Sci. 2025. Vol. 244. P. 112625. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112625.
 101. Bouali A.C., Serdechnova M., Blawert C., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review // Appl. Mater. Today. 2020. Vol. 21. P. 100857. DOI: 10.1016/J.APMT.2020.100857.
 102. Yan K., Liu Y., Lu Y., Chai J., Sun L. Catalytic application of layered double hydroxide-

- derived catalysts for the conversion of biomass-derived molecules // *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7, No. 8. P. 1622–1645. DOI: 10.1039/C7CY00274B.
103. Rodriguez J., Bollen E., Nguyen T.D., Portier A., Paint Y., Olivier M.-G. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel // *Prog. Org. Coatings*. 2020. Vol. 149. P. 105894. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105894.
 104. Shulha T., Serdechnova M., Iuzviuk M.H., Zobkalo I.A., Karlova P., Scharnagl N., Wieland D.C.F., Lamaka S.V., Yaremchenko A.A., Blawert C., Zheludkevich M.L. In situ formation of LDH-based nanocontainers on the surface of AZ91 magnesium alloy and detailed investigation of their crystal structure // *J. Magnes. Alloy*. 2022. Vol. 10, No. 5. P. 1268–1285. DOI: 10.1016/j.jma.2021.10.006.
 105. Li C.-Y., Gao L., Fan X.-L., Zeng R.-C., Chen D.-C., Zhi K.-Q. In vitro degradation and cytocompatibility of a low temperature in-situ grown self-healing Mg-Al LDH coating on MAO-coated magnesium alloy AZ31 // *Bioact. Mater.* 2020. Vol. 5, No. 2. P. 364–376. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2020.02.008.
 106. Zhang G., Wu L., Serdechnova M., Tang A., Wang C., Blawert C., Pan F., Zheludkevich M.L. In-situ LDHs growth on PEO coatings on AZ31 magnesium alloy for active protection: Roles of PEO composition and conversion solution // *J. Magnes. Alloy*. 2023. Vol. 11, No. 7. P. 2376–2391. DOI: 10.1016/j.jma.2021.09.001.
 107. Zhang G., Wu L., Tang A., Ma Y., Song G.-L., Zheng D., Jiang B., Atrens A., Pan F. Active corrosion protection by a smart coating based on a MgAl-layered double hydroxide on a cerium-modified plasma electrolytic oxidation coating on Mg alloy AZ31 // *Corros. Sci.* 2018. Vol. 139. P. 370–382. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.05.010.
 108. Mohedano M., Serdechnova M., Strykevich M., Karpushenkov S., Bouali A.C., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Active protective PEO coatings on AA2024: Role of voltage on in-situ LDH growth // *Mater. Des.* 2017. Vol. 120. P. 36–46. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.01.097.
 109. Sabet Bokati K., Dehghanian C. Adsorption behavior of 1H-benzotriazole corrosion inhibitor on aluminum alloy 1050, mild steel and copper in artificial seawater // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, No. 2. P. 1613–1624. DOI: 10.1016/j.jece.2018.02.015.
 110. Wan S., Miao C.-H., Wang R.-M., Zhang Z.-F., Dong Z.-H. Enhanced corrosion resistance of copper by synergetic effects of silica and BTA codoped in polypyrrole film // *Prog.*

- Org. Coatings. 2019. Vol. 129. P. 187–198. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.01.014.
111. Wang J., Zhao J., Tabish M., Shi F., Fan B., Peng L., Cheng Q. Intelligent anticorrosion coating based on mesostructured BTA@mCeO₂/g-C₃N₄ nanocomposites for inhibiting the filiform corrosion of Zn-Mg-Al coated steel // Corros. Sci. 2023. Vol. 221. P. 111331. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111331.
 112. Nóvoa X.R., Pérez C. The use of smart coatings for metal corrosion control // Curr. Opin. Electrochem. 2023. Vol. 40. P. 101324. DOI: 10.1016/j.coelec.2023.101324.
 113. Chen G., Jin B., Li Y., He Y., Luo J. A smart healable anticorrosion coating with enhanced loading of benzotriazole enabled by ultra-highly exfoliated graphene and mussel-inspired chemistry // Carbon. 2022. Vol. 187. P. 439–450. DOI: 10.1016/j.carbon.2021.11.048.
 114. Chen G., Jin B., Li Y., Zhang Z., He Y., Luo J. Controllable group tailoring enables enhanced pH-responsive behaviors of polydopamine delivery system in smart self-healing anticorrosion coatings // Prog. Org. Coatings. 2022. Vol. 170. P. 106989. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106989.
 115. Gnedenkov A.S., Kononenko Y.I., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Vyaliy I.E., Nomerovskii A.D., Ustinov A.Y., Gnedenkov S. V. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // Materials (Basel). 2023. Vol. 16, No. 6. P. 2215. DOI: 10.3390/ma16062215.
 116. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S. V. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys // Polymers (Basel). 2023. Vol. 15, No. 14. P. 3035. DOI: 10.3390/polym15143035.
 117. Лучкина В.А., Вершок Д.Б., Чиркунов А.А. Формирование защитных слоев на поверхности технически чистого магния в растворах натриевых солей олеиновой и смеси алкенилянтарных кислот // Коррозия: защита материалов и методы исследований. 2025. Vol. 1. P. 61–72. DOI: 10.61852/2949-3412-2025-3-1-61-72.
 118. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Гнеденков С.В. Олеатсодержащие биосовместимые покрытия для защиты биodeградируемых магниевых имплантатов // Цветные металлы. 2023. Vol. 9. P. 37–45. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.04.
 119. Yoganandan G., Pradeep Premkumar K., Balaraju J.N. Evaluation of corrosion resistance and self-healing behavior of zirconium–cerium conversion coating developed on AA2024 alloy // Surf. Coatings Technol. 2015. Vol. 270. P. 249–258. DOI:

- 10.1016/j.surfcoat.2015.02.049.
120. Chen Y., Yang Y., Zhang T., Zhang W., FuhuiWang, Lu X., Blawert C., Zheludkevich M.L. Interaction effect between different constituents in silicate-containing electrolyte on PEO coatings on Mg alloy // *Surf. Coatings Technol.* 2016. Vol. 307. P. 825–836. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.031.
 121. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., Blawert C., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L., Matykina E. Bioactive plasma electrolytic oxidation coatings on Mg-Ca alloy to control degradation behaviour // *Surf. Coatings Technol.* 2017. Vol. 315. P. 454–467. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.050.
 122. Song G.L., Atrons A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys // *Adv. Eng. Mater.* 1999. Vol. 1, No. 1. P. 11–33. DOI: 10.1002/(SICI)1527-2648(199909)1:1<11::AID-ADEM11>3.0.CO;2-N.
 123. Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Tsvetnikov A.K., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Cold-sprayed composite metal-fluoropolymer coatings for alloy protection against corrosion and wear // *Materials (Basel)*. 2023. Vol. 16, No. 3. P. 918. DOI: 10.3390/ma16030918.
 124. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. Localized currents and pH distribution studied during corrosion of MA8 Mg alloy in the cell culture medium // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 170. P. 108689. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108689.
 125. Felten M., Nowak J., Beyss O., Grünewald P., Motz C., Zander D. The effect of time dependent native oxide surface conditions on the electrochemical corrosion resistance of Mg and Mg-Al-Ca alloys // *Corros. Sci.* 2023. Vol. 212. P. 110925. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110925.
 126. Santamaria M., Di Quarto F., Zanna S., Marcus P. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 53, No. 3. P. 1314–1324. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.03.019.
 127. Maltseva A., Lamaka S.V., Yasakau K.A., Mei D., Kurchavov D., Zheludkevich M.L., Lefèvre G., Volovitch P. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 171. P. 108484. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108484.

128. Chen L., Xu C., Zhang X.-F., Zhou T. Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes // *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*. 2009. Vol. 41, No. 5. P. 852–855. DOI: 10.1016/j.physe.2009.01.006.
129. Liang W., Yin Y., Wang L., Chen L., Li H. A new method of preparing anhydrous magnesium carbonate (MgCO_3) under high pressure and its thermal property // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 702. P. 346–351. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.258.
130. Kalaimani N., Ramya K., Aarthi R., Ramachandra Raja C. Growth, structural, optical, spectral and thermal characterization of third order nonlinear optical crystal: Diammonium fumarate // *Chinese J. Phys.* 2019. Vol. 61. P. 104–112. DOI: 10.1016/j.cjph.2019.08.007.
131. Du Y., Fang H.X., Zhang Q., Zhang H.L., Hong Z. Spectroscopic investigation on cocrystal formation between adenine and fumaric acid based on infrared and Raman techniques // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2016. Vol. 153. P. 580–585. DOI: 10.1016/j.saa.2015.09.020.
132. Mohaček-Grošev V., Šoštarić V., Maksimović A. Raman spectroscopic evidence of low temperature stability of d,l-glycolic and l-(+)-lactic acid crystals // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2015. Vol. 140. P. 35–43. DOI: 10.1016/j.saa.2014.12.048.
133. Kister G., Cassanas G., Vert M. Morphology of poly(glycolic acid) by IR and Raman spectroscopies // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 1997. Vol. 53, No. 9. P. 1399–1403. DOI: 10.1016/S0584-8539(97)00039-1.
134. Vasko P.D., Blackwell J., Koenig J.L. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. // *Carbohydr. Res.* 1972. Vol. 23, No. 3. P. 407–416. DOI: 10.1016/S0008-6215(00)82690-7.
135. Yan Y., Ou X., Zhang H. ^{17}O NMR and Raman spectra of water with different calcium salts // *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1074. P. 310–314. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.05.075.
136. González Fá A., López-Corral I., Faccio R., Juan A., Di Nezio M.S. Surface enhancement Raman spectroscopy and density functional theory study of silver nanoparticles synthesized with d-glucose // *J. Raman Spectrosc.* 2018. Vol. 49, No. 11. P. 1756–1764. DOI: 10.1002/jrs.5466.
137. Keyvani A., Kamkar N., Chaharmahali R., Bahamirian M., Kaseem M., Fattah-alhosseini A. Improving anti-corrosion properties AZ31 Mg alloy corrosion behavior in a simulated body fluid using plasma electrolytic oxidation coating containing hydroxyapatite nanoparticles // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. Vol. 158. P. 111470. DOI:

- 10.1016/j.inoche.2023.111470.
138. Yasakau K.A., Maltseva A., Lamaka S.V., Mei D., Orvi H., Volovitch P., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. The effect of carboxylate compounds on Volta potential and corrosion inhibition of Mg containing different levels of iron // *Corros. Sci.* 2022. Vol. 194. P. 109937. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109937.
 139. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D. V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 1: Specificity of development // *Materials (Basel)*. 2018. Vol. 11, No. 10. . DOI: 10.3390/ma11102053.
 140. Baier J., Thewalt U. Dicarboxylatgruppen als liganden und anionen in aquamagnesiumkomplexen: Kristallstrukturen von $[\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_4\text{HO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$)₂— = fumarat; (C_4HO_4)— = hydrogenacetylendicarboxylat) // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2002. Vol. 628, No. 8. P. 1890–1894. DOI: 10.1002/1521-3749(200208)628:8<1890::AID-ZAAC1890>3.0.CO;2-W.
 141. Kutus B., Gaona X., Pallagi A., Pálkó I., Altmaier M., Sipos P. Recent advances in the aqueous chemistry of the calcium(II)-gluconate system – Equilibria, structure and composition of the complexes forming in neutral and in alkaline solutions // *Coord. Chem. Rev.* 2020. Vol. 417. P. 213337. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213337.
 142. Zhou Y., Lu X., Würger T., Höche D., Zheludkevich M.L., Wang F. New insights into the inhibition mechanism of carboxylate species on magnesium surface // *Corros. Sci.* 2024. Vol. 232. P. 112009. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112009.
 143. Vaghefinazari B., Lamaka S. V., Gazenbiller E., Yasakau K., Blawert C., Serdechnova M., Scharnagl N., Wieland D.C.F., Zheludkevich M.L. Corrosion inhibition of decylphosphonate on bare and PEO-coated Mg alloy // *Corros. Sci.* 2024. Vol. 226. P. 111651. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111651.
 144. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings // *Molecules*. 2023. Vol. 28, No. 6. P. 2538. DOI: 10.3390/molecules28062538.
 145. Liu H., Cui X., Lu X., Liu X., Zhang L., Chan T.-S. Mechanism of Mn incorporation into hydroxyapatite: Insights from SR-XRD, Raman, XAS, and DFT calculation // *Chem. Geol.* 2021. Vol. 579. P. 120354. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2021.120354.

146. Ur Rehman Z., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. Structural and electrochemical properties of the catalytic CeO₂ nanoparticles-based PEO ceramic coatings on AZ91 Mg alloy // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 726. P. 284–294. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.301.
147. Chrissanthopoulos A., Bouropoulos N., Yannopoulos S.N. Vibrational spectroscopic and computational studies of sol–gel derived CaO–MgO–SiO₂ binary and ternary bioactive glasses // *Vib. Spectrosc.* 2008. Vol. 48, No. 1. P. 118–125. DOI: 10.1016/j.vibspec.2007.11.008.
148. Lothenbach B., Nied D., L'Hôpital E., Achiedo G., Dauzères A. Magnesium and calcium silicate hydrates // *Cem. Concr. Res.* 2015. Vol. 77. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.06.007.
149. Eshelman E., Daly M.G., Slater G., Dietrich P., Gravel J.F. An ultraviolet Raman wavelength for the in-situ analysis of organic compounds relevant to astrobiology // *Planet. Space Sci.* 2014. Vol. 93–94. DOI: 10.1016/j.pss.2014.01.021.
150. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные карбоксилатсодержащие покрытия для эффективной защиты магниевых сплавов от коррозии // *Химическая физика.* 2026. Т. 44, № 11. С. 16-27. DOI: 10.7868/S3034612626110023..
151. Zahedi Asl V., Zhao J., Palizdar Y., Junaid Anjum M. Influence of pH value and Zn/Ce cations ratio on the microstructures and corrosion resistance of LDH coating on AZ31 // *Corros. Commun.* 2022. Vol. 5. P. 73–86. DOI: 10.1016/J.CORCOM.2022.02.002.
152. Wu L., Wu J., Zhang Z., Zhang C., Zhang Y., Tang A., Li L., Zhang G., Zheng Z., Atrens A., Pan F. Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 487. P. 569–580. DOI: 10.1016/J.APSUSC.2019.05.121.
153. Ogawa M., Kaiho H. Homogeneous Precipitation of Uniform Hydrotalcite Particles // *Langmuir.* 2002. Vol. 18, No. 11. P. 4240–4242. DOI: 10.1021/la0117045.
154. Chen Y., Wu L., Yao W., Wu J., Xie Z., Yuan Y., Jiang B., Pan F. In situ growth of Mg-Zn-Al LDHs by ZIF-8 carrying Zn source and micro-arc oxidation integrated coating for corrosion and protection of magnesium alloys // *Surf. Coatings Technol.* 2022. Vol. 451. P. 129032. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.129032.
155. Wieduwilt F., Lenth C., Ctistis G., Plachetka U., Möller M., Wackerbarth H. Evaluation of an on-site surface enhanced Raman scattering sensor for benzotriazole // *Sci. Rep.* 2020.

- Vol. 10, No. 1. DOI: 10.1038/s41598-020-65181-z.
156. Chan H.Y.H., Weaver M.J. Vibrational structural analysis of benzotriazole adsorption and phase film formation on copper using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Langmuir*. 1999. Vol. 15, No. 9. DOI: 10.1021/la981724f.
 157. Thomas S., Venkateswaran S., Kapoor S., D'Cunha R., Mukherjee T. Surface enhanced Raman scattering of benzotriazole: A molecular orientational study // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2004. Vol. 60, No. 1–2. DOI: 10.1016/S1386-1425(03)00213-0.
 158. Rodriguez J., Mouanga M., Roobroeck A., Cossement D., Mirisola A., Olivier M.-G. Study of the inhibition ability of benzotriazole on the Zn-Mg coated steel corrosion in chloride electrolyte // *Corros. Sci.* 2018. Vol. 132. P. 56–67. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.12.025.
 159. Wang J.-L., Ke C., Pohl K., Birbilis N., Chen X.-B. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162, No. 8. P. C403–C411. DOI: 10.1149/2.0781508jes.
 160. Guo X., An Z., He J. One-pot synthesis of superhydrophobic hierarchical oleate anions intercalated LDHs modified aluminum mesh for efficient oil–water separation // *Chem. Eng. Sci.* 2025. Vol. 307. P. 121331. DOI: 10.1016/j.ces.2025.121331.
 161. Tandon P., Neubert R., Wartewig S. Thermotropic phase behaviour of sodium oleate as studied by FT-Raman spectroscopy and X-ray diffraction // *J. Mol. Struct.* 2000. Vol. 526, No. 1–3. P. 49–57. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00441-5.
 162. Yamawaki H. Raman spectroscopy of solid-phase n-dodecane and methyl oleate under high pressure // *Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. Vol. 227. P. 117756. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117756.
 163. Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Prutskov G.V., Lu X., Ustinov A. Yu. The sodium oleate effect on protective properties of PEO-LDH-coating on MA8 magnesium alloy // *Smart Materials in Manufacturing*. 2027. Vol. 5. P. 100165. DOI: 10.1016/j.smmf.2026.100165.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору РАН А.С. Гнеденкову за постановку цели и задач исследования, участие в обсуждении результатов; к.х.н., доценту А.В. Герасименко и к.х.н. Д.Х. Шлык за проведение съемки образцов методом рентгенофазового анализа и интерпретацию полученных рентгенограмм; д.ф.-м.н., профессору А.Ю. Устинову и д.ф.-м.н., доценту В.В. Короченцеву за осуществление съемки образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и детальную расшифровку полученных спектров; младшему научному сотруднику станции «Микрофокус» Курчатовского источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» Г.В. Пруцкову за помощь в проведении исследований фазового состава образцов с использованием синхротронного излучения; чл.-корр. РАН С.Л. Синябрюхову, академику РАН С.В. Гнеденкову, а также всему коллективу отдела электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН за помощь в получении и обсуждении результатов.

Искренне благодарен академику РАН В.И. Сергиенко за внимание к научным результатам и высококвалифицированные рекомендации на всех этапах прохождения работы.

Благодарю всех коллег, осуществлявших помощь в проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов исследования.